

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 523 660 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
05.03.1997 Patentblatt 1997/10

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C08G 77/50, C09D 183/14,  
C08L 83/14

(21) Anmeldenummer: 92112080.4

(22) Anmeldetag: 15.07.1992

(54) **Alkenylgruppen aufweisende Siloxanocopolymere, deren Herstellung und Verwendung**

Alkenyl group containing siloxane copolymers, their preparation and their use

Polysiloxane-copolymères ayant des groupes alkényles, leur préparation et leur emploi

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 15.07.1991 DE 4123423

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.01.1993 Patentblatt 1993/03

(73) Patentinhaber: WACKER-CHEMIE GMBH  
D-81737 München (DE)

(72) Erfinder:  
• Herzig, Christian, Dr.  
W-8221 Taching am See (DE)

• Deubzer, Bernward, Dr.  
W-8263 Burghausen (DE)  
• Huettner, David, Dr.  
Tecumseh, Michigan 49286 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 414 938 EP-A- 0 439 777  
EP-A- 0 439 778

### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem  
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die  
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung vernetzbare Zusammensetzungen, die Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und Katalysator enthalten, sowie die Verwendung der Zusammensetzungen zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen.

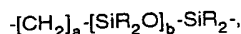
Vernetzbare Zusammensetzungen, die Si-gebundene Vinylgruppen aufweisendes Organopolysiloxan, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator enthalten, sind aus US-A 3,445,420 (ausgegeben 20. Mai 1969, G. J. Kookootsedes et al., Dow Corning Corporation) und GB-A 1 374 792 (ausgegeben 20. November 1974, J. A. Colquhoun et al., Dow Corning Ltd.) bekannt.

In US-A 4 347 346 (ausgegeben 31. August 1982, R. P. Eckberg, General Electric Company), US-A 4 476 166 (ausgegeben 9. Oktober 1984, R. P. Eckberg, General Electric Company) und US-A 4,504,645 (ausgegeben 12. März 1985, K. C. Melancon, Minnesota Mining and Manufacturing Company) ist beschrieben, daß in vernetzbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von Klebstoff abweisenden Überzügen neben Organopolysiloxan mit Si-gebundenen Vinylgruppen auch Organopolysiloxan mit anderen Alkenylgruppen, wie Si-gebundenen Allyl-, Butenyl- oder Pentenylgruppen, eingesetzt werden kann.

Aus US-A 4,609,574 (ausgegeben 2. September 1986, J. R. Keryk et al., Dow Corning Corporation) sind vernetzbare Zusammensetzungen zur Herstellung von Klebstoff abweisenden Überzügen bekannt, die Organopolysiloxan mit höheren Alkenylgruppen, wie Si-gebundenen Hexenylgruppen, enthalten. Die höheren Alkenylgruppen enthaltenden Organopolysiloxane werden dabei üblicherweise in einem mehrstufigen Verfahren aus den entsprechenden Silanen durch Umsetzung von  $\alpha, \omega$ -Dien in großem Überschuß mit Silan mit Si-gebundenem Wasserstoffatom und anschließender Hydrolyse dieser Silane und Equilibrierung dieser Silane mit Organopolysiloxanen gewonnen.

In EP-A 414 938 sind Zusammensetzungen beschrieben, die

- (i) eine vernetzbare thermoplastisches Harz,
- (ii) ein organisches Peroxid und
- (iii) ein lineares Organopolysiloxan aus Einheiten der Formel



(R = gesättigter aliphatischer oder aromatischer Rest,  
a = 5 - 100,  
b = 1 - 1000)

wobei das Organopolysiloxan am  $(\text{CH}_2)_a$ -Ende durch einen  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Rest oder Wasserstoff und am  $\text{SiR}_2$ -Ende durch einen  $-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Rest oder Wasserstoff terminiert ist,

enthalten.

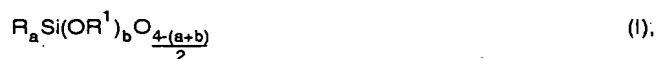
Die linearen Organopolysiloxane (iii) werden durch Umsetzung von einem Dien mit jeweils einer Vinylgruppe an beiden Enden mit einem linearen Organopolysiloxan mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators erhalten. Die vernetzbaren Zusammensetzungen werden in Extrusions- und Formgebungsverfahren eingesetzt und als Vernetzungsmittel wird ein organisches Peroxid verwendet.

Es bestand die Aufgabe, Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren hergestellt werden können, wobei das Verfahren es auch erlaubt, an einem Si-Atom mehr als eine Alkenylgruppe einzuführen, und die mit Si-gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator rasch vernetzen. Weiterhin bestand die Aufgabe vernetzbare Zusammensetzungen bereitzustellen, die zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen geeignet sind. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Zusammensetzungen enthaltend

(A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere enthaltend

(a) Siloxaneinheiten der Formel



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, 2 oder 3

und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel

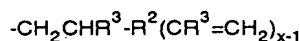


wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1 oder 2 ist,

A einen Rest der Formel



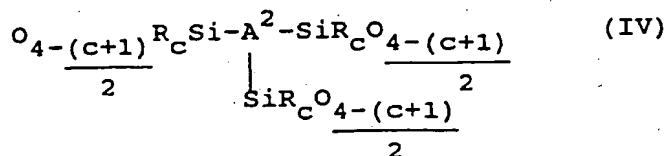
wobei

R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

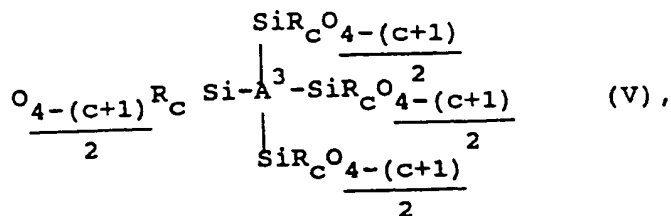
R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 2, 3 oder 4, bedeutet,

und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln

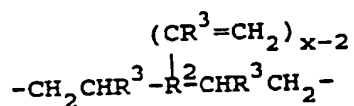


und



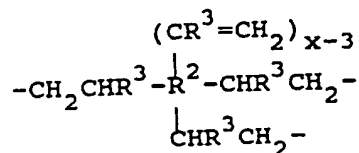
wobei

R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
A<sup>1</sup> einen Rest der Formel



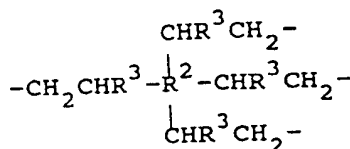
wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
A<sup>2</sup> einen Rest der Formel



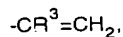
wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und  
A<sup>3</sup> einen Rest der Formel



wobei

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger oder dreiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere eine Viskosität von höchstens 500000 mPa·s bei 25°C und durchschnittlich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



wobei

R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat, aufweisen,

(B) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organopolysiloxane und

(C) die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren.

Bei den erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen werden als (A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere bevorzugt solche verwendet, die

(a) Siloxaneinheiten der Formel



(b) je Molekül durchschnittlich mehr als eine Siloxaneinheit der Formel

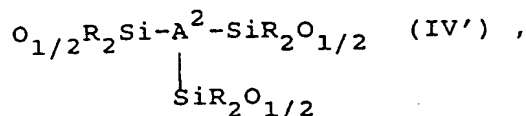


und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



und

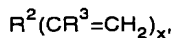


wobei R, A, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

enthalten.

Besonders bevorzugt enthalten die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere je Molekül durchschnittlich mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel (II').

Die bei den erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen eingesetzten (A) Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere, werden dadurch hergestellt, daß mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



wobei

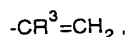
R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 2, 3 oder 4 bedeutet,

mit Organopolysiloxan (2) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) 1,5:1 bis 20:1 beträgt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnitt-

lich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



wobei  $\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten.

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 5 bis 500 000 mPa·s bei 25°C, bevorzugt 10 bis 10 000 mPa·s bei 25°C.

In den erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymeren sind die Siloxanblöcke über Kohlenwasserstoffgruppen miteinander verbunden, woraus eine Kohlenwasserstoff-Siloxan-Blockstruktur resultiert. Vorzugsweise beträgt die Summe der Kohlenwasserstoffgruppen  $\text{A}$ ,  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und  $\text{A}^3$  in den Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymeren 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere.

Das erfindungsgemäße Polyadditionsverfahren führt zwangsläufig zu einer Polymerverteilung in bezug auf die Siloxan- wie auf die Kohlenwasserstoffblöcke. Ein solches "Polyaddukt" enthält üblicherweise auch niedere Oligomere, die auch Addukte beinhalten, welche nur aus einem Siloxanblock und zwei Kohlenwasserstoffblöcken bestehen.

Beispiele für Reste  $\text{R}$  sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste  $\text{R}$  sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Alkylreste  $\text{R}^1$  sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, und tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste  $\text{R}^1$ , die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Beispiele für Alkylreste  $\text{R}^3$  sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest. Bevorzugt ist  $\text{R}^3$ , ein Wasserstoffatom.

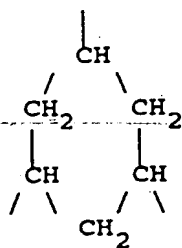
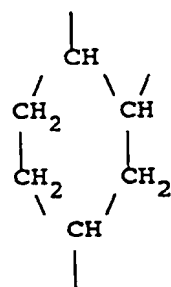
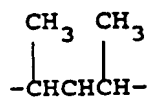
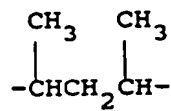
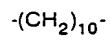
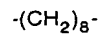
Beispiele für mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind

- 1,5-Hexadien,
- 1,7-Octadien,
- 1,9-Decadien,
- 1,11-Dodecadien,
- 1,13-Tetradecadien,
- 3,5-Dimethyl-1,6-heptadien,
- 3,5-Dimethyl-4-vinyl-1,6-heptadien,
- 1,2,4-Trivinylcyclohexan,
- 1,3,5-Trivinylcyclohexan,
- 1,4-Divinylbenzol und
- 1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan,

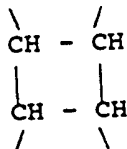
wobei 1,2,4-Trivinylcyclohexan und 1,5-Hexadien bevorzugt sind.

Beispiele für den Rest  $\text{R}^2$  sind daher solche der Formel

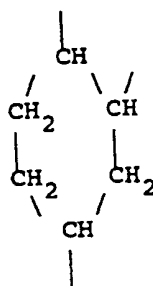




und



wobei die Reste der Formel



und



bevorzugt sind.  
Vorzugsweise enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane (2) durchschnittlich mindestens 1,5 Si-gebundene Wasserstoffatome, bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül.

Besonders bevorzugt enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane (2) 2 bis 4 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Art von Organopolysiloxan (2) oder verschiedene Arten von polysiloxan (2) eingesetzt werden. Auch sind die Organopolysiloxane (2) herstellungsbedingt Gemische, d.h. beispielsweise enthalten Organopolysiloxane mit 2 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül auch Organopolysiloxane mit nur einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül.

Vorzugsweise werden als Organopolysiloxane (2) solche der allgemeinen Formel

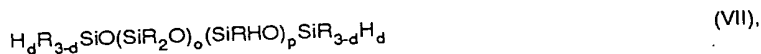


wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
e 0 oder 1, durchschnittlich 0,005 bis 1,0,  
f 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 1,0 bis 2,0, und  
die Summe e+f nicht größer als 3 ist,

bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (2) solche der allgemeinen Formel





wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 d 0 oder 1,  
 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und  
 p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Die Organopolysiloxane (2) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 0,5 bis 20 000 mPa·s bei 25°C, bevorzugt 5 bis 1 000 mPa·s bei 25°C.

Bevorzugte Beispiele für Organopolysiloxane der Formel (VII) sind Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und gensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten.

Außer den bevorzugten Beispielen können auch solche Organopolysiloxane (2) eingesetzt werden, die zusätzlich bis zu 20 Mol%  $\text{SiO}_2$ -Einheiten und/oder bis zu 40 Mol%  $\text{RSiO}_{3/2}$ -Einheiten, wie Methylsiloxan- und/oder Phenylsiloxaneinheiten, enthalten. Werden diese Organopolysiloxane (2) mit organischer Verbindung (1) mit  $x = 2$  eingesetzt, ergeben sich Copolymere, bei denen die Verzweigung im Siloxanblock liegt.

Verfahren zum Herstellen von Organopolysiloxanen mit mindestens zwei Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül, auch von solchen der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt.

Organische Verbindung (1) wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, daß aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organopolysiloxan (2) im Verhältnis von bevorzugt 1,5 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1,5 : 1 bis 5 : 1, vorliegt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (3) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin gemäß US-A 4 292 434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 110 370.

Der Katalysator (3) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1 000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 50 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 50°C bis 150°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, durchgeführt.

Da die mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), z. B. 1,2,4-Trivinylcyclohexan, bei höheren Temperaturen zur Polymerisation neigt, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Radikalinhibitoren, wie 4-Methoxyphenol, 2,6-Bis(tert.butyl)-4-methylphenol, Phenothiazin, Hydrochinon oder Brenzcatechin mitverwendet werden. Die Radikalinhibitoren werden dabei vorzugsweise in Mengen von 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht an organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

Von den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymeren wird vorzugsweise überschüssige organische Verbindung (1) sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymere wer-

den gegebenenfalls mit Organopolysiloxan (4) equilibriert.

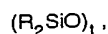
Als Organopolysiloxane (4) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 ist, cyclischen Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, und Mischpolymerisaten aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

Das Mengenverhältnis des bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxans (4) und Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren wird lediglich durch den gewünschten Anteil der Alkenylgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Siloxancopolymeren und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Equilibrieren werden vorzugsweise basische Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und ammoniumhydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide. Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2 000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von eingesetztem Alkenylgruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysiloxan (4), verwendet. Die Verwendung saurer Equilibrierungskatalysatoren ist zwar möglich, jedoch nicht bevorzugt.

Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von jeweils eingesetztem Alkenylgruppen aufweisendem Siloxancopolymer und eingesetztem Organopolysiloxan (4), in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere können wie die Si-gebundene Vinylgruppen aufweisenden Organopolysiloxane mit mit Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren vernetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere auch mit Mercaptogruppen aufweisenden organischen Polymeren vernetzt werden.

Die die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere enthaltenden vernetzbaren Zusammensetzungen werden vorzugsweise zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen, z. B. zur Herstellung von Trennpapieren, verwendet.

Die Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien erfolgt nach dem off-line Verfahren oder dem in-line Verfahren. Beim off-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, dann, in einer darauffolgenden Stufe, gewöhnlich nach dem Aufwickeln des Trennpapiers auf eine Rolle und nach dem Lagern der Rolle, wird ein Klebstoffilm, der beispielsweise auf einem Etikettenfacepapier aufliegt, auf das beschichtete Papier aufgetragen und der Verbund wird dann zusammengepreßt. Beim in-line Verfahren wird die Sili-

conzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, der Siliconüberzug wird mit dem Klebstoff beschichtet, das Etikettenfacepapier wird dann auf den Klebstoff aufgetragen und der Verbund schließlich zusammengepreßt. Beim in-line Verfahren wurde gefunden, daß der Klebstoff, insbesondere wenn es sich um einen Acryklebstoff handelt, sich mit dem Siliconüberzug auf dem Trennpapier verbindet, wenn der Klebstoff auf das mit der Siliconzusammensetzung beschichtete Trennpapier kurze Zeit nach der Vernetzung der Siliconzusammensetzung aufgetragen wird. Diese Bindung zwischen dem Siliconüberzug und dem Klebstoff wird beobachtet, wenn bei der Herstellung der Überzüge Vinylgruppen aufweisende Organopolysiloxane mit Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxanen vernetzt werden.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Trennpapieren tritt diese Bindung zwischen dem Siliconüberzug und dem Klebstoff, wie Acryklebstoff, beim in-line Verfahren nicht auf.

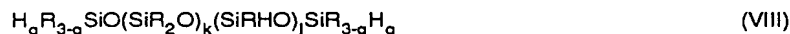
Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann eine Art von Siloxancopolymer (A) oder verschiedene Arten von Siloxancopolymer (A) eingesetzt werden.

Als Bestandteil (A) werden vorzugsweise Siloxancopolymere, enthaltend Einheiten der Formel (I), (II) und mindestens eine Einheit der Formel (III), (IV) oder (V), bevorzugt enthaltend Einheiten der Formel (I'), (II') und mindestens eine Einheit der Formel (III') oder (IV'), eingesetzt.

Als Bestandteil (B) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gleichen Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxane verwendet werden, die bei allen bisher bekannten Zusammensetzungen aus Vinylgruppen aufweisendem Organopolysiloxan, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendem Organopolysiloxan und die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator eingesetzt werden konnten.

Vorzugsweise enthalten die Organopolysiloxane (B) mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome.

Als Bestandteil (B) werden bevorzugt Organopolysiloxane der Formel (VI), insbesondere solche der Formel



wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

g 0 oder 1

k 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und

l 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

verwendet.

Beispiele für Organopolysiloxane (B) sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

Verfahren zum Herstellen von Organopolysiloxanen (B), auch von solchen Organopolysiloxanen (B) der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt.

Organopolysiloxan (B) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Grammatom Si-gebundenen Wasserstoffs je Mol Alkenylgruppe  $-\text{CR}^3=\text{CH}_2$  in den Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren (A) eingesetzt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (C) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gleichen Katalysatoren verwendet werden, die auch bei den bisher bekannten Zusammensetzungen zum Vernetzen von aliphatische Doppelbindungen enthaltenden Organopolysiloxanen mit Verbindungen, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, zur Förderung der Vernetzung eingesetzt werden konnten. Als Bestandteil (C) werden vorzugsweise die oben genannten Katalysatoren (3) verwendet.

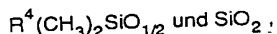
Katalysator (C) wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 500 Gewichts-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), insbesondere 10 bis 200 Gewichts-ppm, jeweils berechnet als elementares Platinmetall und bezogen auf das Gesamtgewicht des Siloxancopolymers (A) und Organopolysiloxans (B).

Beispiele für weitere Bestandteile, die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mitverwendet werden können, sind die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren (D), Mittel zur Einstellung der Trennkraft, Lösungsmittel, Haftvermittler und Pigmente.

Als Inhibitoren (D) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten. Beispiele für Inhibitoren sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylalkylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung gemäß US-A 3,445,420, wie 1-Ethynylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, Inhibitoren gemäß US-A 2,476,166, wie eine Mischung aus Diallylmalolat und Vinylacetat, und Inhibitoren gemäß US 4,504,645, wie Maleinsäuremonoester.

Vorzugsweise wird der Inhibitor (D) in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxanopolymere (A) und Organopolysiloxane (B), eingesetzt.

Beispiele für Mittel zur Einstellung der Trennkraft der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten klebrige Stoffe abweisenden Überzüge sind Siliconharze aus Einheiten der Formel



sogenannte MQ-Harze, wobei  $R^4$  ein Wasserstoffatom, ein Methylrest, ein Vinylrest oder ein Rest A (A hat die oben dafür angegebene Bedeutung) ist, und die Einheiten der Formel  $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$  gleich oder verschieden sein können. Das Verhältnis von Einheiten der Formel  $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$  zu Einheiten der Formel  $SiO_2$  beträgt vorzugsweise 0,6 bis 2. Die Siliconharze werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxanopolymere (A) und Organopolysiloxane (B), eingesetzt.

Die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel können die gleichen Lösungsmittel sein, die bei den bisher bekannten Zusammensetzungen aus Si-gebundene Vinylgruppen ausweisenden Organopolysiloxanen, Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen und die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator verwendet werden können. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Benzine, z. B. Alkangemische mit einem Siedebereich von 80°C bis 110°C bei 1012 mbar (abs.), n-Heptan, Benzol, Toluol und Xylole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methylchlorid, Trichlorethylen und Perchlorethylen, Ether, wie Di-n-butylether, Ester, wie Ethylacetat, und Ketone, wie Methylalkylketon und Cyclohexanon.

Werden organische Lösungsmittel mitverwendet, so werden sie zweckmäßig in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere (A), eingesetzt.

Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) ist zwar nicht entscheidend, für die Praxis hat es sich jedoch bewährt, den Bestandteil (C), also den Katalysator, dem Gemisch der anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 50°C bis 150°C. Ein Vorteil bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, daß eine rasche Vernetzung schon bei niedrigen Temperaturen erzielt wird. Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z. B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer durch Erwärmen auch durch Bestrahlen mit Ultraviolettlicht oder durch Bestrahlen mit UV- und IR-Licht vernetzt werden. Als Ultraviolettlicht wird üblicherweise solches mit einer Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm aussenden, und die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm bevorzugt emittieren.

Das Auftragen von den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die klebrige Stoffe abweisend zu machen den Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Bei den klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und 1012 mbar (abs.) fester Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststoffen, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Glasfasern, keramischen Gegenständen, Glas, Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappen, einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Pa-

piere, einschließlich rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem Gewicht von 60 bis 150 g/m<sup>2</sup>, ungeleimte Papiere, Papiere mit niedrigem Mahlgrad, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung eines Trockenglätzzylinders bei ihrer Herstellung ohne weitere aufwendigen Maßnahmen auf einer Seite glatt sind und deshalb als "einseitig maschinenglatte Papiere" bezeichnet werden, unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere, also um

5 sogenannte Abfallpapiere, handeln. Bei dem erfindungsgemäß zu behandelnden Papier kann es sich aber auch selbstverständlich um hochwertige Papiersorten, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad, holzfreie Papiere, kalandrierte oder satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete Papiere, handeln. Auch die Pappen können hoch- oder minderwertig sein.

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck-, und Mittläuferpapieren, einschließlich Mittläuferpapieren, die bei der Herstellung von z. B. Gieß- oder Dekorfolien oder von Schaumstoffen, einschließlich solcher aus Polyurethan, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin beispielsweise zur Herstellung von Trenn-, Abdeck-, und Mittläuferpappen, -folien, und -tüchern, für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der

15 beschrifteten Seiten von selbstklebenden Etiketten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, z. B. Pappe, Kunststoff, Holz oder Eisen, das bzw. die für Lagerung und/oder Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen, klebrigen Lebensmitteln, z. B. Kuchen, Honig, Bonbons und Fleisch, Bitumen, Asphalt, gefetteten Materialien und Rohgummi, bestimmt ist bzw. sind. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammen-

20 setzungen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten "Transfer-Verfahren".

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien sowohl nach dem off-line Verfahren als auch nach dem in-line Verfahren.

#### 25 Beispiel 1:

Es werden 330 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Hydrogenmethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 90 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C, das 0,2 g Si-gebundenen Wasserstoff enthält, mit 33 g (0,4 Mol) 1,5-Hexadien und 4 mg Platin in Form einer Lösung von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O in Isopropanol gemischt. Nach 2 Stunden

30 bei 60°C und 2 weiteren Stunden bei 80°C, jeweils unter Stickstoffatmosphäre, sind ca 99 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des Mischpolymerisats umgesetzt. Das Rohprodukt wird bei 80°C und ca. 5 hPa einkonzentriert und es werden 335 g eines klaren Öls der Viskosität von 190 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C erhalten. Entsprechend der Herstellung besteht das Copolymer aus Siloxanblöcken, die mit Si-gebundenen 5-Hexenylgruppen (A) substituiert und über C<sub>6</sub>-Alkylengruppen (A<sup>1</sup>) verbunden sind. Das Copolymer enthält 4 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A und A<sup>1</sup>, bezogen

35 auf das Gesamtgewicht des Copolymers. Das Copolymer besitzt eine Jodzahl (= Zahl, die angibt, wieviel g Jod von 100 g Substanz gebunden werden) von 9,9.

#### Beispiel 2:

40 Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß 425 g des Mischpolymerisats mit einer Viskosität von 94 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C und 0,047 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff anstelle von 330 g des Mischpolymerisats mit einer Viskosität von 90 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C und 34,5 g 1,9-Decadien anstelle von 33 g 1,5-Hexadien eingesetzt werden. Es werden 430 g eines Copolymers mit einer Viskosität von 20 000 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C und einer Jodzahl von 7,52 erhalten. Entsprechend der Herstellung besteht das Copolymer aus Siloxanblöcken, die mit Si-

45 gebundenen 9-Decenylgruppen substituiert und über C<sub>10</sub>-Alkylengruppen verbunden sind.

#### Beispiel 3:

50 67 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan (entsprechend 1,2 val C=C) werden mit 20 mg 4-Methoxyphenol und 5 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen gemischt. Innerhalb von 5 Stunden werden bei 100°C unter Stickstoffatmosphäre 906 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 0,35 g Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach weiteren 3 Stunden sind 99 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt, und das Rohprodukt wird bei 100°C und 2 hPa einkonzentriert. Es werden 910 g eines Copolymers mit einer Viskosität von 416 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C und einer Jodzahl von 11,0 erhalten. Das Copolymer enthält

55 Dimethylpolysiloxanblöcke, die über cyclische Kohlenwasserstoffgruppen (A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>) verbunden sind und endständige Siloxaneinheiten, die Si-gebundene  $\beta$ -(Divinylcyclohexyl)ethylgruppen (A), aufweisen. Das Copolymer enthält 4 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

## Beispiel 4:

40 g (0,25 Mol) 1,13-Tetradecadien werden mit 2,5 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen gemischt. Zu dem Gemisch werden unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C 555 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 0,23 g Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach 3 Stunden sind ca. 98 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Flüchtige Bestandteile werden bei 120°C und  $10^{-2}$  hPa entfernt. Es werden 570 g eines Copolymers mit einer Viskosität von 331 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C, einem durchschnittlichen Molekulargewicht von ca. 9000 und einer Jodzahl von 5,64 erhalten. Das lineare Copolymer besteht aus Dimethylpolysiloxanblöcken, die über C<sub>14</sub>-Alkylengruppen (A<sup>1</sup>) verbunden sind, und weist endständige Si-gebundene 13-Tetradecenylgruppen (A) auf. Das Copolymer enthält 6 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A und A<sup>1</sup>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

## Beispiel 5:

252 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan (entsprechend 4,5 val C=C) werden mit 25 mg 4-Methoxyphenol und 3 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan gemischt. Innerhalb von 2 Stunden werden bei 100°C unter Stickstoffatmosphäre 81 g 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zugetropft. Nach weiteren 5 Stunden sind 99,5 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 100°C und 2 hPa entfernt. Es werden 220 g eines klaren hellgelben Öls mit einer Viskosität von 121 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C und einer Jodzahl von 174 erhalten. Das Copolymer enthält Tetramethyldisiloxaneinheiten, die über  $\beta$ -cyclische Kohlenwasserstoffgruppen (A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>) verbunden sind und endständige Siloxaneinheiten, die Si-gebundene  $\beta$ -(Divinylcyclohexyl)-ethylgruppen (A), aufweisen. Das Copolymer enthält 65 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

## Beispiel 6:

223 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan (entsprechend 4,0 val C=C) werden mit 25 mg 4-Methoxyphenol und 5 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan gemischt. Innerhalb von 2 Stunden werden bei 100°C unter Stickstoffatmosphäre 304 g eines kurzkettigen  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 1,2 g Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach einer weiteren Stunde sind 99 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 100°C und 2 hPa entfernt. Es werden 410 g eines Copolymers mit einer Viskosität von 65 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C und einer Jodzahl von 84 erhalten. Das Copolymer enthält Dimethylsiloxanblöcke mit durchschnittlich sieben Siloxaneinheiten, die über  $\beta$ -cyclische Kohlenwasserstoffgruppen (A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>) verbunden sind und endständige Siloxaneinheiten, die Si-gebundene  $\beta$ -(Divinylcyclohexyl)ethylgruppen (A) aufweisen. Das Copolymer enthält 30 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

## Beispiel 7:

126 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan werden mit 50 mg 4-Methoxyphenol und 9 mg Platintetrachlorid gemischt. Innerhalb von ca. 10 Minuten werden bei 100°C unter Stickstoffatmosphäre 425 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Hydrogenmethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 94 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C, das 0,047 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 24 Stunden werden bei 100°C und 2 hPa die flüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 430 g eines klaren hellgelben Öls mit einer Viskosität von 366 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C und einer Jodzahl von 17,0, das in Toluol klar löslich ist, erhalten. Gemäß dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beträgt das Verhältnis der Gruppen H<sub>2</sub>C=CH- zu Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 65 : 35 und das Copolymer enthält 7 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers. In dem Copolymer sind die Siloxanblöcke über die cyclischen Kohlenwasserstoffketten (A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>) verzweigt. Das Copolymer weist Si-gebundene  $\beta$ -(Divinylcyclohexyl)ethylgruppen (A) auf.

## Beispiel 8:

Es werden 425 g eines Mischpolymerisats aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Hydrogenmethylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 94 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C, das 0,047 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, mit 20,5 g 1,5-Hexadien und 4 mg Platin in Form einer Lösung von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O in Isopropanol gemischt. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Gemisch 2 Stunden auf 60°C und 2 weiteren Stunden auf 80°C erwärmt. Flüchtige Bestandteile werden dann bei 100°C und 2 hPa (abs.) entfernt. Es wird ein klares Öl mit einer Viskosität von 480 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C erhalten. Entsprechend der Herstellung besteht das unvernetzte Copolymer aus Siloxanblöcken, die mit Si-ge-

bundenen 5-Hexenylgruppen (A) substituiert und über C<sub>6</sub>-Alkylengruppen (A<sup>1</sup>) verbunden sind. Das Copolymer enthält ca. 3 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A und A<sup>1</sup>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers. Das Copolymer besitzt eine Jodzahl von 7,7 und gemäß dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beträgt das Verhältnis von H<sub>2</sub>C=CH- (5-Hexenylgruppe) zu SiCH<sub>2</sub>- (Verknüpfungspunkt von Siloxan- und Kohlenwasserstoffblock) 0,60. Das Copolymer enthält durchschnittlich mehr als eine C<sub>6</sub>-Alkylengruppe je Molekül.

#### Beispiel 9:

488 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 0,041 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, werden mit 13,8 g 1,5-Hexadien und 5 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen gemischt. Nach einer Stunde Erwärmen bei 60°C sind über 99 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 100°C und 2 hPa (abs.) entfernt. Es werden 490 g eines klaren farblosen Öls mit einer Viskosität von 370 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> bei 25°C erhalten. Das lineare Copolymer besteht aus Dimethylpolysiloxanblöcken, die über C<sub>6</sub>-Alkylengruppen (A<sup>1</sup>) verbunden sind, und weist endständige Si-gebundene 5-Hexenylgruppen (A) auf. Das Copolymer enthält ca. 2,5 Gew.-% Kohlenwasserstoffgruppen A und A<sup>1</sup>, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers. Das Copolymer besitzt eine Jodzahl von 4,3. Gemäß dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beträgt das Verhältnis von H<sub>2</sub>C=CH- (5-Hexenylgruppe) zu SiCH<sub>2</sub>- (Brückeneinheit O<sub>1/2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub> und endständige Einheit H<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>) 0,50. Damit enthält das Copolymer durchschnittlich eine C<sub>6</sub>-Alkylengruppe je Molekül.

#### Beispiel 10:

100 Gewichtsteile des Hexenylpolymers aus Beispiel 8 mit lateralen Hexenylgruppen und Hexan-1,6-diylbrücken werden mit 0,25 Gewichtsteilen Ethinylcyclohexanol und 2,5 Gewichtsteilen eines Mischpolymerisats aus Methylhydrogen- und Trimethylsiloxaneinheiten mit durchschnittlich 25 Siloxaneinheiten vermischt. Als Katalysator setzt man der Mischung Platin-Divinyltetramethylsiloxan-Komplex zu, so daß sie 100 Gew.-ppm Platin enthält. Das Verhältnis von SiH-Gruppen zu H<sub>2</sub>C=CH-Gruppen beträgt ca. 1,2.

Die so hergestellte gebrauchsfertige Mischung (Topfzeit ca. 6 Tage) wird mittels Rakel auf SCK-Papier (super-calendered kraft) in einer Schichtdicke von ca. 1,2 µm gebracht. Die Aushärtung der Beschichtung erfolgt während 8 Sekunden im Umluftofen bei 95°C, wobei die Oberfläche eine Temperatur von 68°C erreicht. Das beschichtete Papier wird sofort mit dem Acrykleber Gelva 1753 (erhältlich bei der Fa. Monsanto) und einer weiteren Papierschicht laminiert. Nach FINAT ergeben sich folgende Trennkräfte:

Zeitpunkt	Trennkraft (g/inch) (1 inch = 2.54 cm)
sofort	131
nach 3 Tagen	133

Das Laminat zeigt keinen "acrylic lock-up".

#### Beispiel 11:

Man bereitet eine ähnliche Rezeptur wie in Beispiel 10, aber mit dem Unterschied, daß statt Ethinylcyclohexanol 0,20 Gewichtsteile 2-Methyl-3-butin-2-ol und statt des dortigen Mischpolymerisats eines aus Methylhydrogen-, Dimethyl- und Trimethylsiloxaneinheiten mit der Viskosität von 42 mm<sup>2</sup>/s und einem Aktivwasserstoffgehalt von 1,10 Gew.-% eingesetzt wird. Bei einer Einsatzmenge von 5,6 Gewichtsteilen dieses Mischpolymerisats beträgt das Verhältnis von SiH-Gruppen zu H<sub>2</sub>C=CH-Gruppen ca. 2,0.

Die gebrauchsfertige Mischung (Topfzeit ca. 4 Tage) wird in ca. 1,2 µm Schichtdicke auf Papier (Buxil N 925, Bosso) aufgebracht und im Umluftofen bei 80°C 22 Sekunden lang ausgehärtet. Die Beschichtung ist abriebfest.

Eine halbe Stunde nach Beschichtung wird das Trennpapier mit handelsüblichen 2,5 cm breiten Klebebändern "Tesafilem K 7476" (Fa. Beiersdorf AG, Hamburg) beklebt. Die Bestimmung des Trennwertes und der Restklebkraft erfolgt nach FINAT 10 und 11:

Meßzeitpunkt	Trennkraft (g/inch) (1 inch = 2.54 cm)	Restklebkraft (%)
nach 20 h	9,0	103
168 h	11,7	
500 h	12,7	

(fortgesetzt)

Meßzeitpunkt	Trennkraft (g/inch) (1 inch = 2.54 cm)	Restklebekraft (%)
1000 h	12,5	

Die Trennwerte sind niedrig und weitgehend stabil. Entsprechend der hohen Restklebekraft findet kein Siliconübertrag in den Kleber statt. Der Siliconfilm zeigt selbst bei niedriger Aushärtetemperatur keine störende Migration.

## Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

### 1. Vernetzbare Zusammensetzungen enthaltend

(A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere enthaltend

(a) Siloxaneinheiten der Formel



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet, a 0, 1, 2 oder 3, b 0, 1, 2 oder 3

und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel

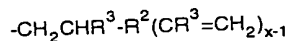


wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1 oder 2 ist,

A einen Rest der Formel



wobei

R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

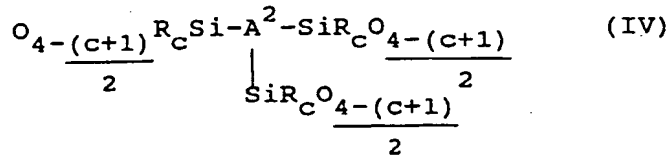
R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 2, 3 oder 4 bedeutet,

und

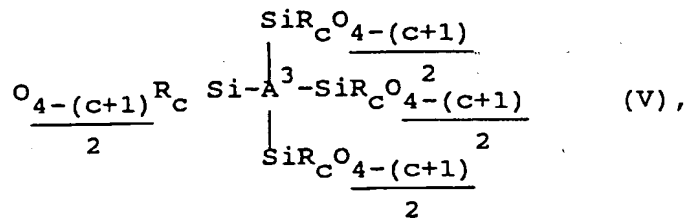
(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der



Formeln

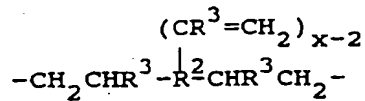


und



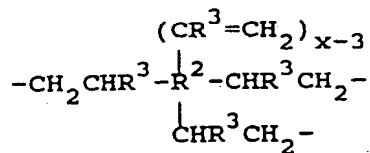
wobei

R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
A<sup>1</sup> einen Rest der Formel



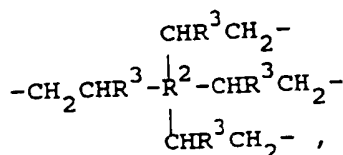
wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
A<sup>2</sup> einen Rest der Formel

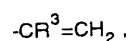


wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und  
A<sup>3</sup> einen Rest der Formel



wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}^2$  kein zweiwertiger oder dreiwertiger Rest ist, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere eine Viskosität von höchstens 500000 mPa·s bei 25°C und durchschnittlich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



wobei  $\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

aufweisen,

(B) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organopolysiloxane und

(C) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren.

2. Vernetzbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

(D) Inhibitoren  
enthalten sind.

3. Vernetzbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als (A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere solche verwendet werden, die enthalten

(a) Siloxaneinheiten der Formel



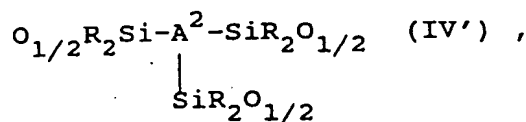
(b) je Molekül durchschnittlich mehr als eine Siloxaneinheit der Formel



und  
(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln

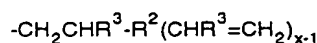


und



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,  
A einen Rest der Formel

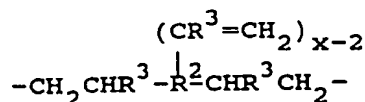


wobei

R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

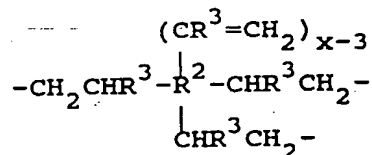
R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und  
x 2, 3 oder 4 bedeutet,

A<sup>1</sup> einen Rest der Formel



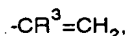
wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben und  
A<sup>2</sup> einen Rest der Formel



wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere eine Viskosität von höchstens 500000 mPa·s bei 25°C und durchschnittlich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



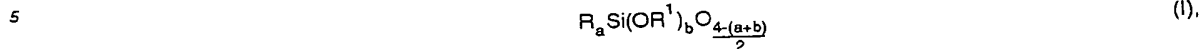
wobei

R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat, aufweisen.

4. Vernetzbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als (A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere solche verwendet werden, bei denen der Rest R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom ist.
5. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von klebrigen Stoffen abweisenden Überzügen.

6. Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere enthaltend

(a) Siloxaneinheiten der Formel



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,  
 R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,  
 a 0, 1, 2 oder 3,  
 b 0, 1, 2 oder 3

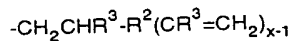
und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



wobei

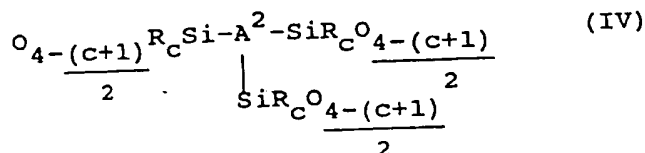
R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
 c 0, 1 oder 2 ist,  
 A einen Rest der Formel



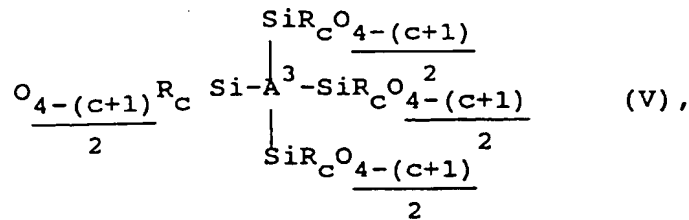
wobei  
 R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,  
 R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und  
 x 2, 3 oder 4 bedeutet,

und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



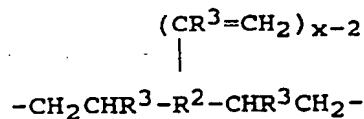
und



wobei

R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

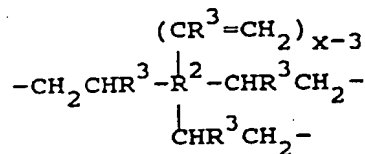
A<sup>1</sup> einen Rest der Formel



wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

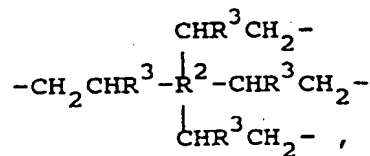
A<sup>2</sup> einen Rest der Formel



wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und

A<sup>3</sup> einen Rest der Formel

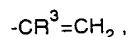


wobei

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger oder dreiwertiger Rest ist, bedeutet,

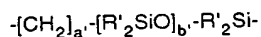
# EP 0 523 660 B1

mit der Maßgabe, daß die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere eine Viskosität von höchstens 500000 mPa·s bei 25°C und durchschnittlich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



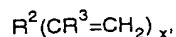
wobei

R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat, aufweisen, und mit der Maßgabe, daß lineare Organopolysiloxane aus folgenden wiederkehrenden Einheiten



wobei R' eine gesättigte aliphatische oder aromatische Gruppe ist und jedes R' gleich oder verschieden sein kann, a' 5 bis 100 und b' 1 bis 1000 bedeutet und die Organopolysiloxane am  $-(\text{CH}_2)_a$ -Ende mit  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder Wasserstoff und am  $-\text{R}'_2\text{Si}$ -Ende mit  $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder Wasserstoff beendet sind, wobei wenigstens eine  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  Gruppe anwesend ist, ausgeschlossen sind.

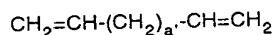
7. Verfahren zur Herstellung der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



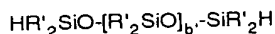
wobei

R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,  
R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und  
x 2, 3 oder 4 bedeutet,

mit Organopolysiloxan (2) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) 1,5 : 1 bis 20 : 1 beträgt, mit der Maßgabe, daß die Umsetzung von einem Dien der Formel

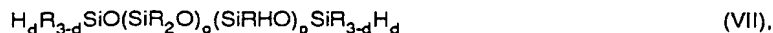


mit einem Organopolysiloxan der Formel



wobei R', a' und b' die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart des Katalysators (3) ausgeschlossen ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) 1,2,4-Trivinylcyclohexan verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan (2) solches der allgemeinen Formel



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,

d 0 oder 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

p eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Alkenylgruppen aufweisende Siloxan Copolymer mit Organopolysiloxan (4), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert wird.

#### Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verwendung von vernetzbaren Zusammensetzungen enthaltend

(A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxan Copolymere enthaltend

(a) Siloxaneinheiten der Formel



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ether-sauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet, a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, 2 oder 3

und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel

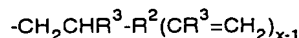


wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1 oder 2 ist,

A einen Rest der Formel



wobei

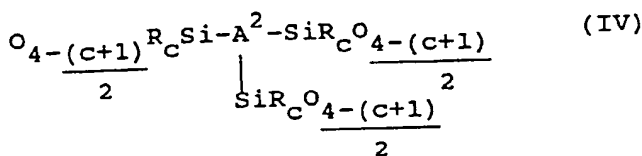
EP 0 523 660 B1

R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

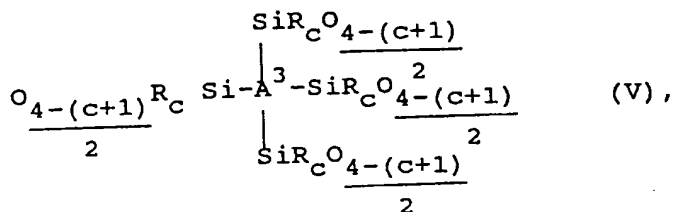
R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 2, 3 oder 4 bedeutet,

und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



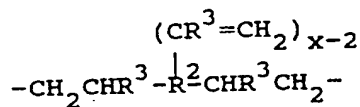
und



wobei

R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

A<sup>1</sup> einen Rest der Formel

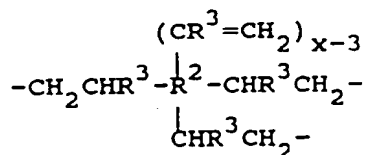


wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

A<sup>2</sup> einen Rest der Formel

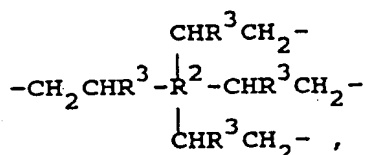




wobei

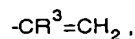
$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $x$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}^2$  kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und

$\text{A}^3$  einen Rest der Formel



wobei

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}^2$  kein zweiwertiger oder dreiwertiger Rest ist, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere eine Viskosität von höchstens 500000 mPa·s bei 25°C und durchschnittlich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



wobei

$\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

aufweisen,

(B) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organopolysiloxane und

(C) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren zur Herstellung von klebrigen Stoffen abweisenden Überzügen.

2. Verwendung von vernetzbaren Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

(D) Inhibitoren  
enthalten sind.

3. Verwendung von vernetzbaren Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als  
(A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere solche verwendet werden, die enthalten

(a) Siloxaneinheiten der Formel



(b) je Molekül durchschnittlich mehr als eine Siloxaneinheit der Formel

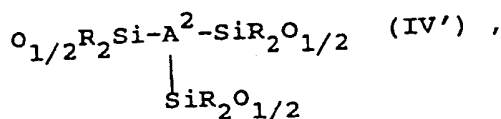


und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln

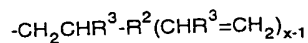


und



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,  
A einen Rest der Formel



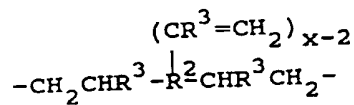
wobei

R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

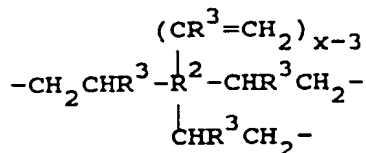
x 2, 3 oder 4 bedeutet,

A<sup>1</sup> einen Rest der Formel



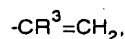
wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben und  
A<sup>2</sup> einen Rest der Formel



wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R<sup>2</sup> kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere eine Viskosität von höchstens 500000 mPa·s bei 25°C und durchschnittlich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



wobei

R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung hat, aufweisen.

4. Verwendung von vernetzbaren Zusammensetzungen nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als (A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere solche verwendet werden, bei denen der Rest R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymeren enthaltend

(a) Siloxaneinheiten der Formel



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, 2 oder 3

und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

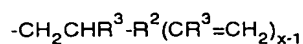
(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, c 0, 1 oder 2 ist,

A einen Rest der Formel



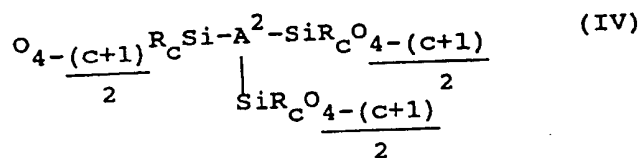
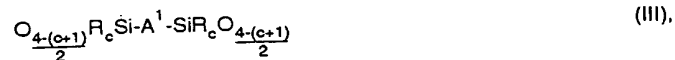
wobei

R<sup>2</sup> einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

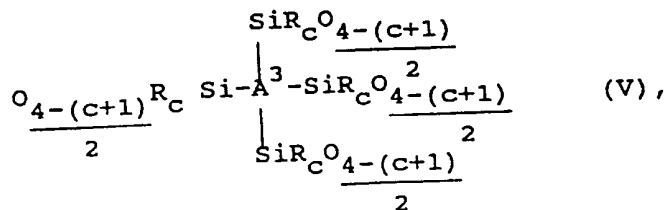
R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und  
x 2, 3 oder 4 bedeutet,

und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



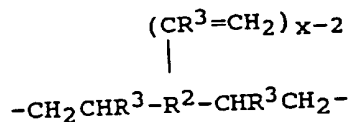
und



wobei

R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

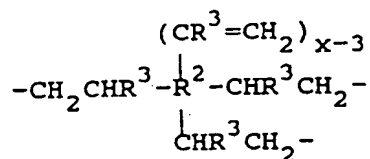
A<sup>1</sup> einen Rest der Formel



wobei

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

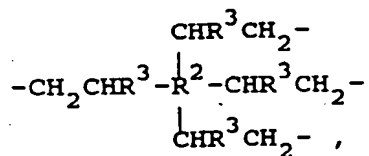
A<sup>2</sup> einen Rest der Formel



wobei

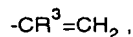
$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $x$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}^2$  kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und

$\text{A}^3$  einen Rest der Formel



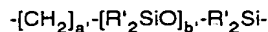
wobei

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $\text{R}^2$  kein zweiwertiger oder dreiwertiger Rest ist, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere eine Viskosität von höchstens 500000 mPa.s bei 25°C und durchschnittlich mindestens zwei Alkenylgruppen je Molekül der Formel



wobei

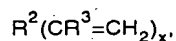
$\text{R}^3$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat, aufweisen, und mit der Maßgabe, daß lineare Organopolysiloxane aus folgenden wiederkehrenden Einheiten



wobei

$\text{R}'$  eine gesättigte aliphatische oder aromatische Gruppe ist und jedes  $\text{R}'$  gleich oder verschieden sein kann,

$a'$  5 bis 100 und  $b'$  1 bis 1000 bedeutet und die Organopolysiloxane am  $-(\text{CH}_2)_a$ -Ende mit  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder Wasserstoff und am  $-\text{R}'_2\text{Si}$ -Ende mit  $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder Wasserstoff beendet sind, wobei wenigstens eine  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  Gruppe anwesend ist, ausgeschlossen sind, durch Umsetzung von mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



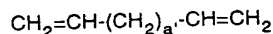
wobei

$\text{R}^2$  einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffato-

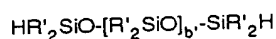
men je Rest,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

x 2, 3 oder 4 bedeutet,  
mit Organopolysiloxan (2) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül  
in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung för-  
derndem Katalysator (3), wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organi-  
scher Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) 1,5 : 1 bis 20 : 1 beträgt,  
mit der Maßgabe, daß die Umsetzung von einem Dien der Formel



mit einem Organopolysiloxan der Formel

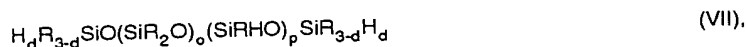


wobei

R', a' und b' die oben dafür angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart des Katalysators (3) ausge-  
schlossen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) 1,2,4-Trivinylcyclohexan  
verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan (2) solches der allgemei-  
nen Formel



wobei

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoff-  
atomen je Rest,  
d 0 oder 1,  
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und  
p eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Alkenylgruppen aufweisende  
Siloxanopolymer mit Organopolysiloxan (4), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige  
Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisen-  
den Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und  
Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert wird.

## Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Crosslinkable compositions comprising

(A) siloxane copolymers containing alkenyl groups, comprising

(a) siloxane units of the formula



in which

R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

R<sup>1</sup> denotes identical or different alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms per radical, which can be substituted by an ether oxygen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1, 2 or 3

and the sum of a+b is not greater than 3,

(b) at least one siloxane unit, per molecule, of the formula

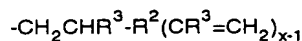


in which

R has the meaning given above for this symbol,

c is 0, 1 or 2 and

A denotes a radical of the formula



in which

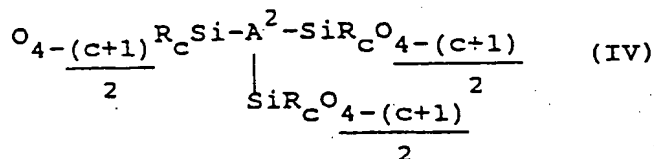
R<sup>2</sup> denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,

R<sup>3</sup> denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and

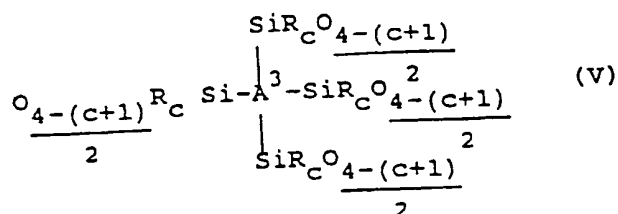
x denotes 2, 3 or 4,

and

(c) on average at least one unit, per molecule, chosen from the group comprising units of the formulae

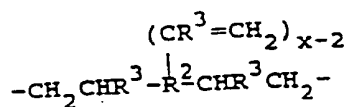


and

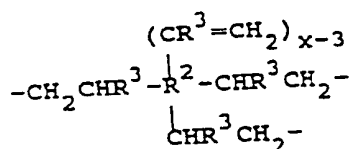


in which

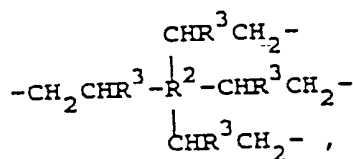
R and c have the meaning given above for these symbols,  
A<sup>1</sup> denotes a radical of the formula



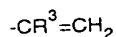
in which R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols,  
A<sup>2</sup> denotes a radical of the formula



in which  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols, with the proviso that R<sup>2</sup> is not a divalent  
hydrocarbon radical, and  
A<sup>3</sup> is a radical of the formula



in which  
R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the meaning given above for these symbols, with the proviso that R<sup>2</sup> is not a divalent  
or trivalent radical, with the proviso that the siloxane copolymers containing alkenyl groups have a  
viscosity of at most 500,000 mPa.s at 25°C and on average at least two alkenyl groups, per molecule,  
of the formula



in which  
R<sup>3</sup> has the meaning given above for this symbol,



- (B) organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms and  
 (C) catalysts which promote the addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond.

2. Crosslinkable compositions according to Claim 1, characterized in that

(D) inhibitors  
 are contained.

3. Crosslinkable compositions according to Claim 1 or 2, characterized in that (A) siloxane copolymers containing alkenyl groups used are those which comprise

(a) siloxane units of the formula



(b) on average more than one siloxane unit, per molecule, of the formula

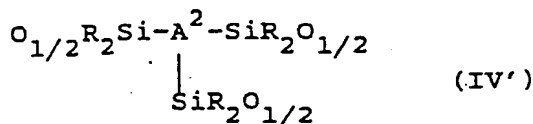


and

(c) on average at least one unit, per molecule, chosen from the group comprising units of the formulae



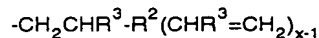
and



in which

R are identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

A denotes a radical of the formula



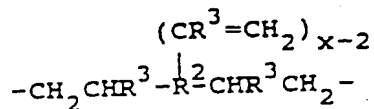
in which

R<sup>2</sup> denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,

R<sup>3</sup> denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and

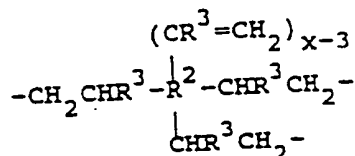
x denotes 2, 3 or 4,

A<sup>1</sup> denotes a radical of the formula



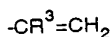
in which

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols and  
A<sup>2</sup> denotes a radical of the formula



in which

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols, with the proviso that R<sup>2</sup> [sic] is not a divalent hydrocarbon radical, with the proviso that the siloxane copolymers containing alkenyl groups have a viscosity of at most 500,000 mPa.s at 25°C and on average at least two alkenyl groups, per molecule, of the formula



in which

R<sup>3</sup> has the meaning given above for this symbol.

4. Crosslinkable compositions according to Claim 1, 2 or 3, characterized in that (A) siloxane copolymers containing alkenyl groups used are those in which the radical R<sup>3</sup> is a hydrogen atom.
5. Use of the compositions according to one of Claims 1 to 4 for the production of non-stick coatings.
6. Siloxane copolymers containing alkenyl groups, comprising

(a) siloxane units of the formula



in which

R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

R<sup>1</sup> denotes identical or different alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms per radical, which can be substituted by an ether oxygen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1, 2 or 3

and the sum of a+b is not greater than 3,

(b) at least one siloxane unit, per molecule, of the formula

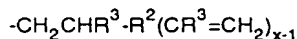


in which

R has the meaning given above for this symbol,

c is 0, 1 or 2 and

A denotes a radical of the formula



in which

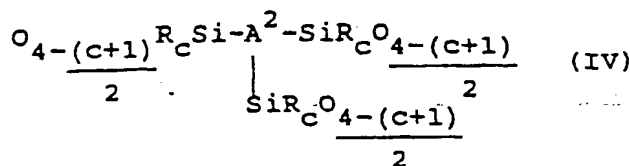
$\text{R}^2$  denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,

$\text{R}^3$  denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and

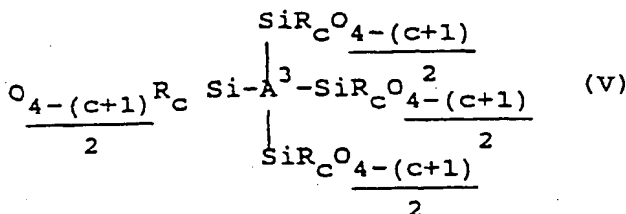
$x$  denotes 2, 3 or 4,

and

(c) on average at least one unit, per molecule, chosen from the group comprising units of the formulae



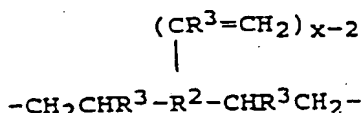
and



in which

$\text{R}$  and  $c$  have the meaning given above for these symbols,

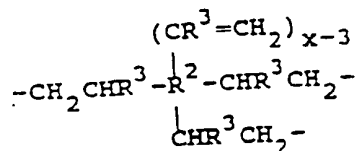
$\text{A}^1$  [sic] denotes a radical of the formula



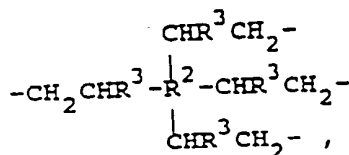
in which

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $x$  have the meaning given above for these symbols,

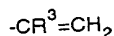
$\text{A}^2$  denotes a radical of the formula



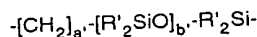
in which  
 $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $x$  have the meaning given above for these symbols, with the proviso that  $\text{R}^2$  [sic] is not a  
 divalent hydrocarbon radical, and  
 $\text{A}^3$  is a radical of the formula



in which  
 $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  have the meaning given above for these symbols, with the proviso that  $\text{R}^2$  is not a divalent or  
 trivalent hydrocarbon radical, with the proviso that the siloxane copolymers containing alkenyl groups  
 have a viscosity of at most 500,000 mPa.s at 25°C and on average at least two alkenyl groups, per mole-  
 cule, of the formula

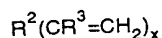


in which  
 $\text{R}^3$  has the meaning given above for this symbol, and with the proviso that linear organopolysiloxanes  
 comprising the following recurring units



in which  
 $\text{R}'$  is a saturated aliphatic or aromatic group and each  $\text{R}'$  can be identical or different,  $a'$  denotes 5 to 100  
 and  $b'$  denotes 1 to 1000 and the organopolysiloxanes are terminated at the  $-\text{[CH}_2\text{]}_a$  end by  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  or  
 hydrogen and at the  $-\text{R}'_2\text{Si}$  end by  $-\text{[CH}_2\text{]}_a-\text{CH}=\text{CH}_2$  or hydrogen, at least one  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  group being  
 present, are excluded.

7. Process for the preparation of the siloxane copolymers containing alkenyl groups according to Claim 6, charac-  
 terized in that an organic compound (1) containing at least two aliphatic double bonds, of the general formula

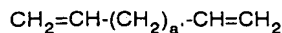


in which

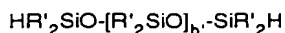
$\text{R}^2$  denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,  
 $\text{R}^3$  denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and  
 $x$  denotes 2, 3 or 4,

is reacted with an organopolysiloxane (2) having on average more than one Si-bonded hydrogen atom per mole-

cule, in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond, the ratio employed between the aliphatic double bond in the organic compound (1) and the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) being 1.5 : 1 to 20 : 1, with the proviso that the reaction of a diene of the formula

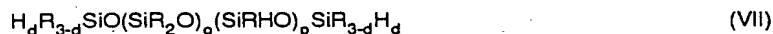


with an organopolysiloxane of the formula



in which R', a' and b' have the meaning given in Claim 6, in the presence of the catalyst (3) is excluded.

8. Process according to Claim 7, characterized in that 1,2,4-trivinylcyclohexane is used as the organic compound (1).
9. Process according to Claim 7 or 8, characterized in that the organopolysiloxane (2) used is an organopolysiloxane of the general formula



in which

R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

d denotes 0 or 1,

o denotes 0 or an integer from 1 to 1000 and

p denotes an integer from 1 to 6.

10. Process according to Claim 7, 8 or 9, characterized in that the siloxane copolymer containing alkenyl groups thus obtained is equilibrated with an organopolysiloxane (4) chosen from the group comprising linear organopolysiloxanes containing terminal triorganosiloxy groups, linear organopolysiloxanes containing terminal hydroxyl groups, cyclic organopolysiloxanes and copolymers of diorganosiloxane and monoorganosiloxane units.

#### Claims for the following Contracting State : ES

1. Use of crosslinkable compositions comprising

(A) siloxane copolymers containing alkenyl groups, comprising

(a) siloxane units of the formula



in which

R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

R<sup>1</sup> denotes identical or different alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms per radical, which can be substituted by an ether oxygen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1, 2 or 3

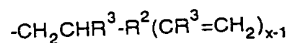
EP 0 523 660 B1

and the sum of a+b is not greater than 3,  
(b) at least one siloxane unit, per molecule, of the formula



in which

R has the meaning given above for this symbol,  
c is 0, 1 or 2 and  
A denotes a radical of the formula



in which

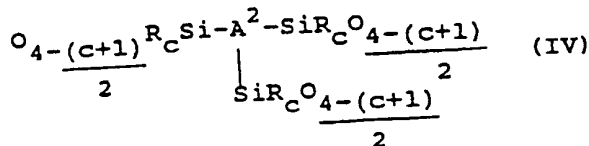
R<sup>2</sup> denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,

R<sup>3</sup> denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and

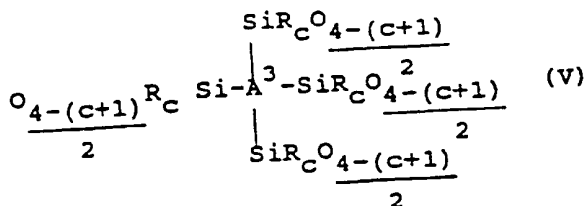
x denotes 2, 3 or 4,

and

(c) on average at least one unit, per molecule, chosen from the group comprising units of the formulae

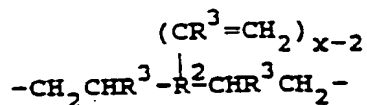


and



in which

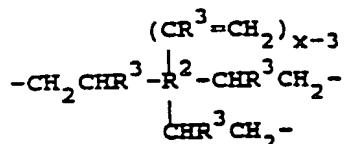
R and c have the meaning given above for these symbols,  
A<sup>1</sup> denotes a radical of the formula



in which

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $x$  have the meaning given above for these symbols,

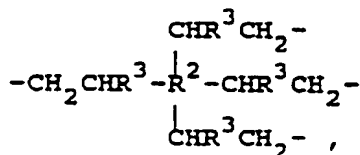
$\text{A}^2$  denotes a radical of the formula



in which

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $x$  have the meaning given above for these symbols, with the proviso that  $\text{R}^2$  is not a divalent hydrocarbon radical, and

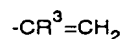
$\text{A}^3$  is a radical of the formula



in which

$\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  have the meaning given above for these symbols, with the proviso that  $\text{R}^2$  is not a divalent or trivalent radical,

with the proviso that the siloxane copolymers containing alkenyl groups have a viscosity of at most 500,000 mPa.s at 25°C and on average at least two alkenyl groups, per molecule, of the formula



in which

$\text{R}^3$  has the meaning given above for this symbol,

(B) organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms and

(C) catalysts which promote the addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond for the production of non-stick coatings.

2. Use of crosslinkable compositions according to Claim 1, characterized in that

(D) inhibitors are contained.

3. Use of crosslinkable compositions according to Claim 1 or 2, characterized in that (A) siloxane copolymers containing alkenyl groups used are those which comprise

(a) siloxane units of the formula



(b) on average more than one siloxane unit, per molecule, of the formula

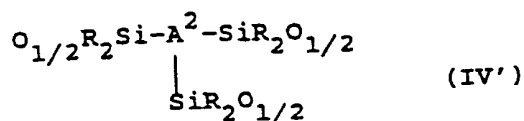


and

(c) on average at least one unit, per molecule, chosen from the group comprising units of the formulae



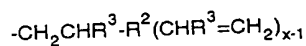
and



in which

R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

A denotes a radical of the formula



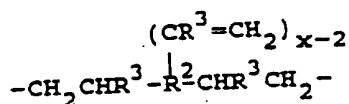
in which

R<sup>2</sup> denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,

R<sup>3</sup> denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and

x denotes 2, 3 or 4,

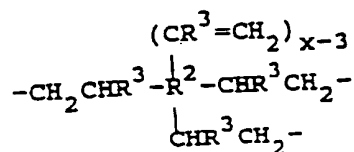
A<sup>1</sup> denotes a radical of the formula



in which

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols and

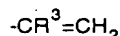
A<sup>2</sup> denotes a radical of the formula



in which



R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols, with the proviso that R<sup>2</sup> [sic] is not a divalent hydrocarbon radical, with the proviso that the siloxane copolymers containing alkenyl groups have a viscosity of at most 500,000 mPa.s at 25°C and on average at least two alkenyl groups, per molecule, of the formula



in which

R<sup>3</sup> has the meaning given above for this symbol.

4. Use of crosslinkable compositions according to Claim 1, 2 or 3, characterized in that (A) siloxane copolymers containing alkenyl groups used are those in which the radical R<sup>3</sup> is a hydrogen atom.

5. Process for the preparation of siloxane copolymers containing alkenyl groups, comprising

(a) siloxane units of the formula



in which

R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

R<sup>1</sup> denotes identical or different alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms per radical, which can be substituted by an ether oxygen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1, 2 or 3

and the sum of a+b is not greater than 3,

(b) at least one siloxane unit, per molecule, of the formula

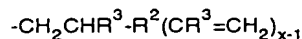


in which

R has the meaning given above for this symbol,

c is 0, 1 or 2 and

A denotes a radical of the formula



in which

R<sup>2</sup> denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,

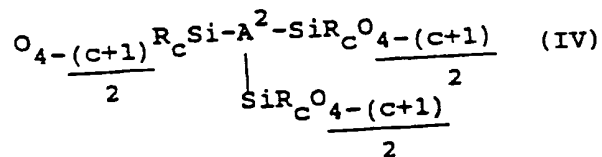
R<sup>3</sup> denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and

x denotes 2, 3 or 4,

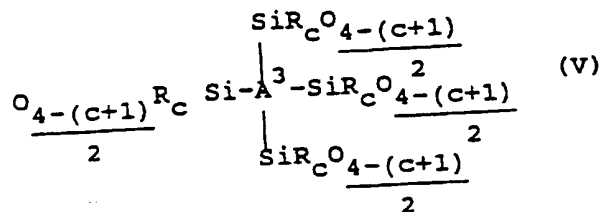
and

(c) on average at least one unit, per molecule, chosen from the group comprising units of the formulae



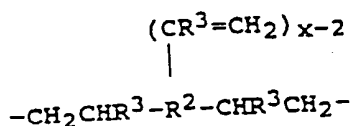


and

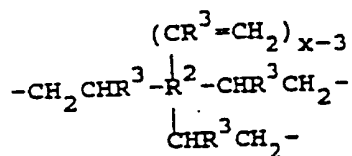


in which

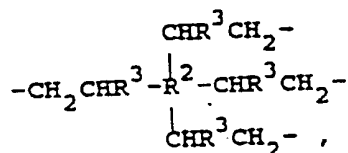
R and c have the meaning given above for these symbols,  
A<sup>1</sup> [sic] denotes a radical of the formula



in which  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols,  
A<sup>2</sup> denotes a radical of the formula



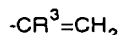
in which  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x have the meaning given above for these symbols, with the proviso that R<sup>2</sup> [sic] is not a  
divalent hydrocarbon radical, and  
A<sup>3</sup> is a radical of the formula



in which

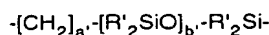
$R^2$  and  $R^3$  have the meaning given above for these symbols, with the proviso that  $R^2$  is not a divalent or trivalent radical,

with the proviso that the siloxane copolymers containing alkenyl groups have a viscosity of at most 500,000 mPa.s at 25°C and on average at least two alkenyl groups, per molecule, of the formula



in which

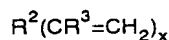
$R^3$  has the meaning given above for this symbol, and with the proviso that linear organopolysiloxanes comprising the following recurring units



in which

$R'$  is a saturated aliphatic or aromatic group and each  $R'$  can be identical or different,

$a'$  denotes 5 to 100 and  $b'$  denotes 1 to 1000 and the organopolysiloxanes are terminated at the  $-[CH_2]_a$  end by  $-CH=CH_2$  or hydrogen and at the  $-R'_2Si$  end by  $-[CH_2]_a-CH=CH_2$  or hydrogen, at least one  $-CH=CH_2$  group being present, are excluded, by reaction of an organic compound (1) containing at least two aliphatic double bonds, of the general formula



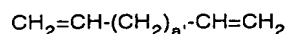
in which

$R^2$  denotes a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having 1 to 25 carbon atoms per radical,

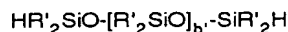
$R^3$  denotes a hydrogen atom or an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms per radical and

$x$  denotes 2, 3 or 4,

with an organopolysiloxane (2) having on average more than one Si-bonded hydrogen atom per molecule, in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond, the ratio employed between the aliphatic double bond in the organic compound (1) and the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) being 1.5 : 1 to 20 : 1, with the proviso that the reaction of a diene of the formula



with an organopolysiloxane of the formula

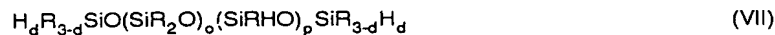


in which

$R'$ ,  $a'$  and  $b'$  have the meaning given above for these symbols, in the presence of the catalyst (3) is excluded.

6. Process according to Claim 5, characterized in that 1,2,4-trivinylcyclohexane is used as the organic compound (1).

7. Process according to Claim 5 or 6, characterized in that the organopolysiloxane (2) used is an organopolysiloxane of the general formula



in which

R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atoms per radical,

d denotes 0 or 1,

o denotes 0 or an integer from 1 to 1000 and

p denotes an integer from 1 to 6.

8. Process according to Claim 5, 6 or 7, characterized in that the siloxane copolymer containing alkenyl groups thus obtained is equilibrated with an organopolysiloxane (4) chosen from the group comprising linear organopolysiloxanes containing terminal triorganosiloxy groups, linear organopolysiloxanes containing terminal hydroxyl groups, cyclic organopolysiloxanes and copolymers of diorganosiloxane and monoorganosiloxane units.

# Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

1. Compositions réticulables contenant :

(A) des copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle, contenant

(a) des unités siloxanes de formule



où

R représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés, avec 1 à 18 atomes de carbone par radical;

R<sup>1</sup> représente des radicaux alcoyle identiques ou différents, avec 1 à 4 atomes de carbone par radical, qui peuvent être substitués par un atome d'oxygène d'éther,

a est 0, 1, 2 ou 3;

b est 0, 1, 2 ou 3, et

la somme a+b n'est pas supérieure à 3;

(b) par molécule, au moins une unité siloxane de formule

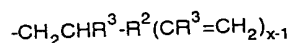


où

R a la signification donnée précédemment,

c est 0, 1 ou 2;

A représente un radical de formule



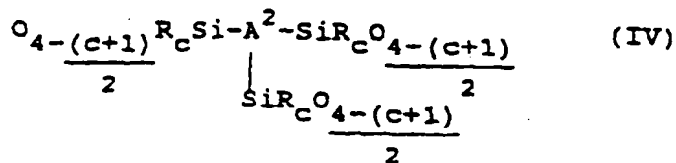
où

R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarbure bivalent, trivalent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,

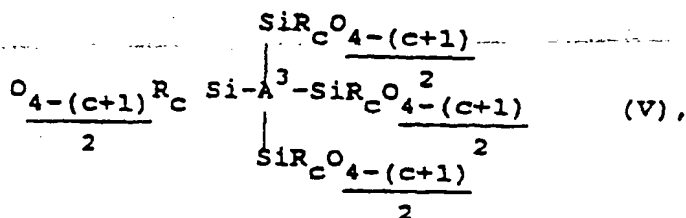
R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et

x représente 2, 3 ou 4, et

(c) par molécule, en moyenne au moins une unité, choisie dans le groupe des unités de fomules

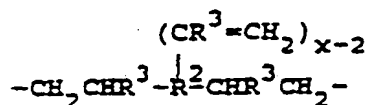


et



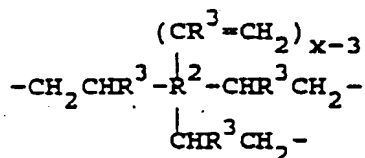
où

R et c ont les significations données précédemment,  
A<sup>1</sup> représente un radical de formule



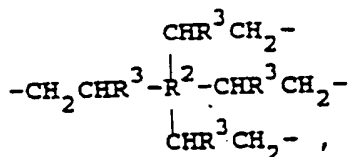
où

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment,  
A<sup>2</sup> représente un radical de formule



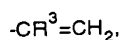
où

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical hydrocarbure bivalent, et  
A<sup>3</sup> représente un radical de formule



où

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{x}$  ont les significations données précédemment, avec la condition que  $\text{R}^2$  n'est pas un radical hydrocarbure bivalent ou trivalent, avec la condition que les copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle ont une viscosité de au maximum 500 000 mPa·s à 25°C et ont, en moyenne, au moins deux groupes alcényle par molécule de formule



où  $\text{R}^3$  a la signification donnée précédemment,

(B) des organopolysiloxanes ayant des atomes d'hydrogène à liaison Si, et

(C) des catalyseurs activant l'addition d'hydrogène à liaison Si sur une double liaison aliphatique.

2. Compositions réticulables suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent (D) des inhibiteurs.

3. Compositions réticulables suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'on utilise comme (A) copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle, ceux qui contiennent

(a) des unités siloxane de formule



(b) par molécule, en moyenne plus d'une unité siloxane de formule

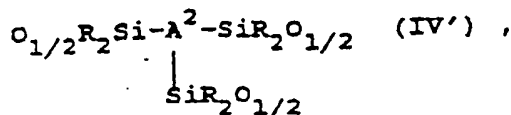


et

(c) par molécule, en moyenne au moins une unité choisie dans le groupe des unités de formules



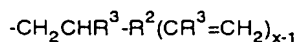
et



où

$\text{R}$  représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés avec 1 à 18

atomes de carbone par radical,  
A représente un radical de formule

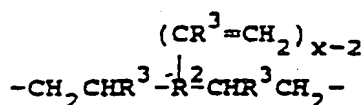


où

R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarbure bivalent, trivalent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,

R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et x représente 2, 3 ou 4;

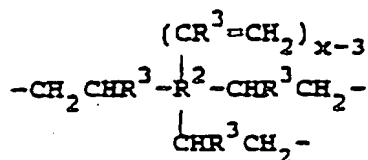
A<sup>1</sup> représente un radical de formule



où

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, et

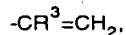
A<sup>2</sup> représente un radical de formule



où

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical hydrocarbure bivalent,

avec la condition que les copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle présentent une viscosité de au maximum 500 000 mPa.s à 25°C et en moyenne, au moins deux groupes alcényle par molécule de formule



où

R<sup>3</sup> a la signification donnée précédemment.

4. Compositions réticulables suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisées en ce que l'on utilise comme copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle (A), ceux dans lesquels le radical R<sup>3</sup> est un atome d'hydrogène.
5. Utilisation de compositions réticulables suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans la préparation de revêtements repoussant les matières collantes.
6. Copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle, contenant

(a) des unités siloxanes de formule



où

R représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés, avec 1 à 18 atomes de carbone par radical;

R<sup>1</sup> représente des radicaux alcoyle identiques ou différents, avec 1 à 4 atomes de carbone par radical, qui peuvent être substitués par un atome d'oxygène d'éther,

a est 0, 1, 2 ou 3;

b est 0, 1, 2 ou 3, et

la somme a+b n'est pas supérieure à 3;

(b) par molécule, au moins une unité siloxane de formule

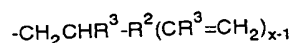


où

R a la signification donnée précédemment,

c est 0, 1 ou 2;

A représente un radical de formule



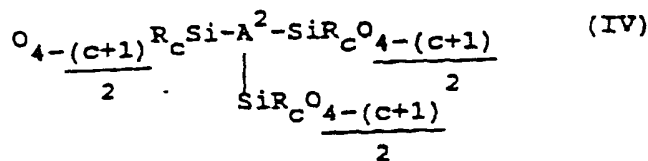
où

R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarbure bivalent, trivalent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,

R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et

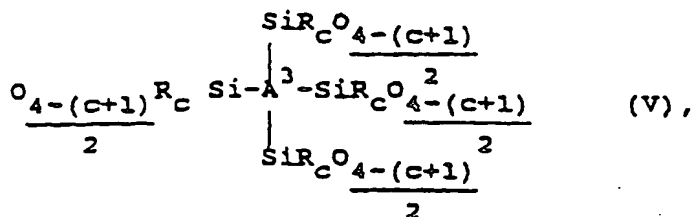
x représente 2, 3 ou 4, et

(c) par molécule, en moyenne au moins une unité, choisie dans le groupe des unités de formules



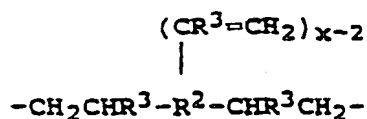
et



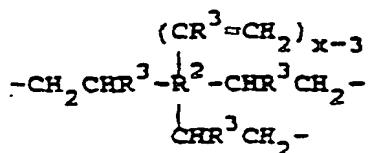


où

R et c ont les significations données précédemment,  
A<sup>1</sup> représente un radical de formule

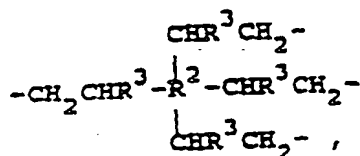


où R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment,  
A<sup>2</sup> représente un radical de formule



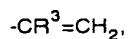
où

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical hydrocarbure bivalent,  
A<sup>3</sup> représente un radical de formule



où

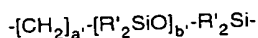
R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical hydrocarbure bivalent ou trivalent,  
avec la condition que les copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle ont une viscosité de au maximum 500 000 mPa.s à 25°C et ont, en moyenne, au moins deux groupes alcényle par molécule de formule



où

# EP 0 523 660 B1

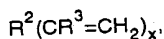
R<sup>3</sup> a la signification donnée précédemment, et avec la condition que les organopolysiloxanes linéaires constitués des unités récurrentes suivantes



où  
R' est un groupe aliphatique saturé ou aromatique et chaque R' peut être identique ou différent,  
a' représente 5 à 100, et  
b' représente 1 à 1000,

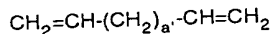
et les organopolysiloxanes sur lesquels l'extrémité  $-\text{[CH}_2\text{]}_a-$  se termine par  $-\text{CH=CH}_2$  ou hydrogène et l'extrémité  $-\text{R}'_2\text{Si-}$  se termine par  $-\text{[CH}_2\text{]}_a-\text{CH=CH}_2$  ou hydrogène, où au moins un  $\text{CH=CH}_2$  est présent, sont exclus.

7. Procédé de préparation de copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé organique (1) ayant au moins deux doubles liaisons aliphatiques, de formule générale

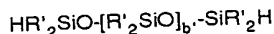


où

R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarbure bivalent, trivalent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,  
R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et  
x représente 2, 3 ou 4,  
avec un organopolysiloxane (2) avec en moyenne, plus d'un atome d'hydrogène à liaison Si par molécule, en présence d'un catalyseur (3) activant l'addition d'hydrogène à liaison Si sur une double liaison aliphatique, où le rapport introduit des doubles liaisons aliphatiques dans le composé organique (1) aux hydrogènes à liaison Si dans l'organopolysiloxane (2) atteint 1,5:1 à 20:1, avec la condition que la réaction d'un diène de formule



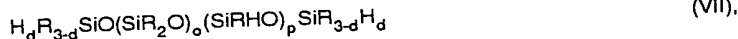
avec un organopolysiloxane de formule



où

R', a' et b' ont les significations données à la revendication 6, en présence du catalyseur (3) est exclue.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé organique (1), le 1,2,4-tri-vinylcyclohexane.
9. Procédé suivant la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'on utilise comme organopolysiloxane (2), ceux de formule générale



où

R représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés, avec 1 à 18 atomes de carbone par radical,

d représente 0 ou 1;  
 o représente 0 ou un nombre entier de 1 à 1000, et  
 p représente un nombre entier de 1 à 6.

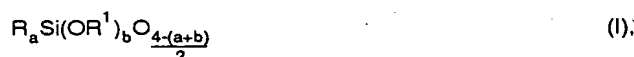
10. Procédé suivant la revendication 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que le copolymère de siloxane ayant des groupes alcényle ainsi obtenu est équilibré avec un organopolysiloxane (4), choisi dans le groupe constitué des organopolysiloxanes linéaires, ayant des groupes triorganosiloxy terminaux, des organopolysiloxanes linéaires ayant des groupes hydroxy terminaux, des organopolysiloxanes cycliques et des copolymères d'unités diorganosiloxane et monoorganosiloxane.

#### Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Utilisation de compositions réticulables contenant :

(A) des copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle, contenant

(a) des unités siloxanes de formule



où

R représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés, avec 1 à 18 atomes de carbone par radical;

R<sup>1</sup> représente des radicaux alcoyle identiques ou différents, avec 1 à 4 atomes de carbone par radical, qui peuvent être substitués par un atome d'oxygène d'éther,

a est 0, 1, 2 ou 3;

b est 0, 1, 2 ou 3, et

la somme a+b n'est pas supérieure à 3;

(b) par molécule, au moins une unité siloxane de formule

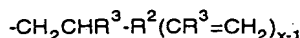


où

R a la signification donnée précédemment,

c est 0, 1 ou 2;

A représente un radical de formule



où

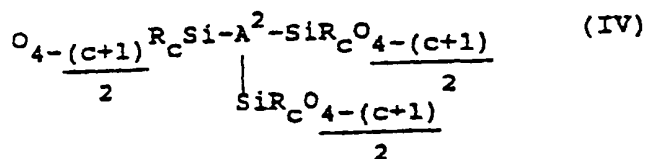
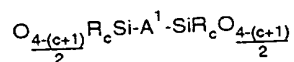
R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarbure bivalent, trivalent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,

R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et

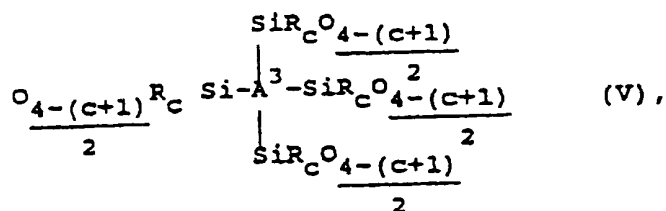
x représente 2, 3 ou 4, et

(c) par molécule, en moyenne au moins une unité, choisie dans le groupe des unités de formules

(III),

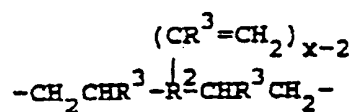


et



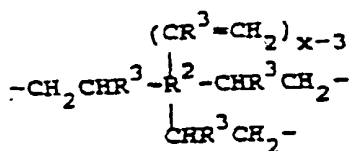
où

R et c ont les significations données précédemment,  
A<sup>1</sup> représente un radical de formule



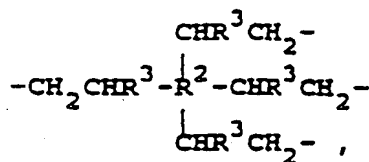
où

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment,  
A<sup>2</sup> représente un radical de formule



où

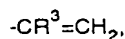
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical  
hydrocarbure bivalent, et  
A<sup>3</sup> représente un radical de formule



où

$\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  ont les significations données précédemment, avec la condition que  $\text{R}^2$  n'est pas un radical hydrocarbure bivalent ou trivalent,

avec la condition que les copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle présentent une viscosité de au maximum 500 000 mPa·s à 25°C et présente, en moyenne, au moins deux groupes alcényle par molécule, de formule



où  $\text{R}^3$  a la signification donnée précédemment,

(B) des organopolysiloxanés ayant des atomes d'hydrogène à liaison Si, et

(C) des catalyseurs activant l'addition d'hydrogène à liaison Si sur une double liaison aliphatique, dans la préparation de revêtements repoussant les matières collantes.

2. Utilisation de compositions réticulables suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elles contiennent (D) des inhibiteurs.

3. Utilisation de compositions réticulables suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'on utilise comme (A) copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle, ceux qui contiennent

(a) des unités siloxane de formule



(b) par molécule, en moyenne plus d'une unité siloxane de formule

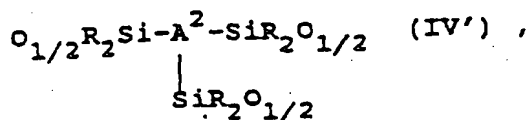


et

(c) par molécule, en moyenne au moins une unité choisie dans le groupe des unités de formules

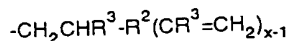


et

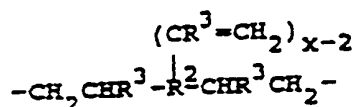


où

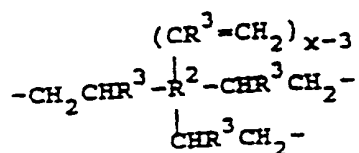
R représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés avec 1 à 18 atomes de carbone par radical,  
A représente un radical de formule



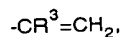
où  
R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarbure bivalent, trivalent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,  
R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et  
x représente 2, 3 ou 4;  
A<sup>1</sup> représente un radical de formule



où  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, et  
A<sup>2</sup> représente un radical de formule



où  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical hydrocarbure bivalent,  
avec la condition que les copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle présentent une viscosité de au maximum 500 000 mPa.s à 25°C et en moyenne, au moins deux groupes alcényle par molécule, de formule



où R<sup>3</sup> a la signification donnée précédemment.

4. Utilisation de compositions réticulables suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que l'on utilise comme copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle (A), ceux dans lesquels le radical R<sup>3</sup> est un atome d'hydrogène.

5. Procédé de préparation de copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle, contenant

(a) des unités siloxanes de formule



où

R représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés avec 1 à 18 atomes de carbone par radical;

R<sup>1</sup> représente des radicaux alcoyle identiques ou différents, avec 1 à 4 atomes de carbone par radical, qui peuvent être substitués par un atome d'oxygène d'éther,

a est 0, 1, 2 ou 3;

b est 0, 1, 2 ou 3, et

la somme a+b n'est pas supérieure à 3;

(b) par molécule, au moins une unité siloxane de formule

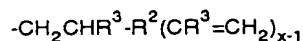


où

R a la signification donnée précédemment,

c est 0, 1 ou 2;

A représente un radical de formule

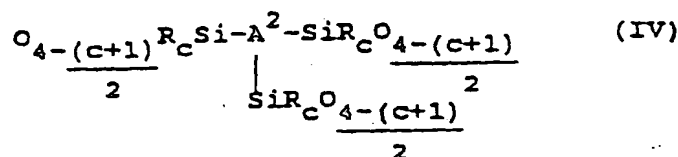


où

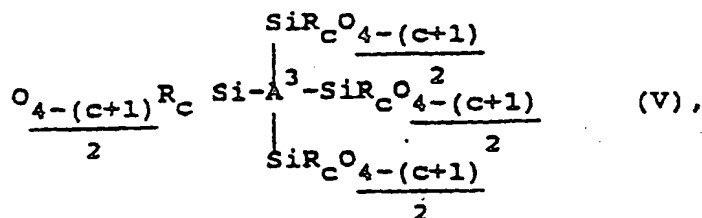
R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarbure bivalent, trivalent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,

R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et x représente 2, 3 ou 4, et

(c) par molécule, en moyenne au moins une unité, choisie dans le groupe des unités de fomules



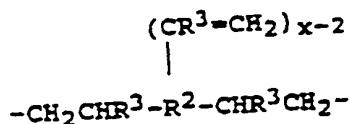
et



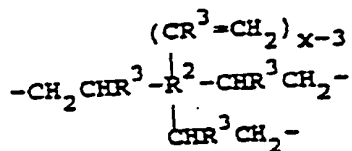
où

R et c ont les significations données précédemment,

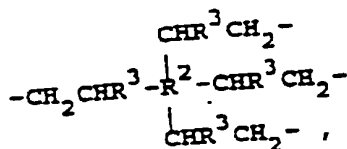
A<sup>1</sup> représente un radical de formule



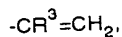
où  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment,  
A<sup>2</sup> représente un radical de formule



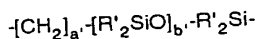
où  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et x ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical hydrocarbure bivalent,  
A<sup>3</sup> représente un radical de formule



où  
R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont les significations données précédemment, avec la condition que R<sup>2</sup> n'est pas un radical hydrocarbure bivalent ou trivalent,  
avec la condition que les copolymères de siloxane ayant des groupes alcényle présentent une viscosité de au maximum 500 000 mPa.s à 25°C et présentent, en moyenne, au moins deux groupes alcényle par molécule,  
de formule



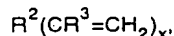
où  
R<sup>3</sup> a la signification donnée précédemment, et avec la condition que les organopolysiloxanes linéaires constitués des unités récurrentes suivantes



où  
R' est un groupe aliphatique saturé ou aromatique et chaque R' peut être identique ou différent,  
a' représente 5 à 100, et  
b' représente 1 à 1000,  
et les organopolysiloxanes sur lesquels l'extrémité  $-\text{[CH}_2\text{]}_a-$  se termine par  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  ou hydrogène et l'extrémité  $-\text{R}'_2\text{Si}-$  se termine par  $-\text{[CH}_2\text{]}_a-\text{CH}=\text{CH}_2$  ou hydrogène, où au moins un groupe  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  est présent, sont exclus, par réaction d'un composé organique (1) ayant au moins deux doubles liaisons aliphatiques, de



formule générale



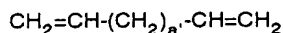
où

$R^2$  représente un radical hydrocarbure bivalent, triva-lent ou tétravalent, avec 1 à 25 atomes de carbone par radical,

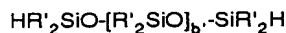
$R^3$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle avec 1 à 6 atomes de carbone par radical, et

$x$  représente 2, 3 ou 4,

avec un organopolysiloxane (2) avec en moyenne, plus d'un atome d'hydrogène à liaison Si par molécule, en présence d'un catalyseur (3) activant l'addition d'hydrogène à liaison Si sur une double liaison aliphatique, où le rapport introduit des doubles liaisons aliphatiques dans le composé organique (1) aux hydrogènes à liaison Si dans l'organopolysiloxane (2) atteint 1,5:1 à 20:1, avec la condition que la réaction d'un diène de formule



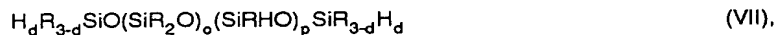
avec un organopolysiloxane de formule



où

$R'$ ,  $a$  et  $b$  ont les significations données ci-dessus, en présence du catalyseur (3) est exclue.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé organique (1), le 1,2,4-tri-vinylcyclohexane.
7. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on utilise comme organopolysiloxane (2), ceux de formule



où

$R$  représente des radicaux hydrocarbure identiques ou différents, facultativement halogénés, avec 1 à 18 atomes de carbone par radical,

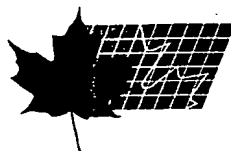
$d$  représente 0 ou 1;

$o$  représente 0 ou un nombre entier de 1 à 1000, et

$p$  représente un nombre entier de 1 à 6.

8. Procédé suivant la revendication 5, 6 ou 7, caractérisé en ce que le copolymère de siloxane ayant des groupes alcényle ainsi obtenu est équilibré avec un organopolysiloxane (4), choisi dans le groupe constitué des organopolysiloxanes linéaires, ayant des groupes triorganosiloxy terminaux, des organopolysiloxanes linéaires, ayant des groupes hydroxy terminaux, des organopolysiloxanes cycliques et des copolymères d'unités diorganosiloxane et monoorganosiloxane.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Ottawa Hull K1A 0C9

(11) (C) **2,073,813**

(22) 1992/07/14

(43) 1993/01/16

(45) 1997/03/04

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> C08G 77/20; C08L 83/07; C09D 183/10

(19) (CA) **CANADIAN PATENT** (12)

(54) Siloxane Copolymers Containing Alkenyl Groups, Their  
Preparation and Use

(72) Herzig, Christian , Germany (Federal Republic of)  
Deubzer, Bernward , Germany (Federal Republic of)  
Huettner, David , U.S.A.

(73) Wacker-Chemie GmbH , Germany (Federal Republic of)

(30) (DE) Germany (Federal Republic of) P 41 23 423.5  
1991/07/15

(57) 11 Claims

NO DRAWING

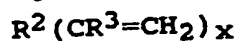
2073813

04 MARS 1997

SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING ALKENYL GROUPS,  
THEIR PREPARATION AND USE

Abstract of the Disclosure

Siloxane copolymers containing alkenyl groups are prepared by reacting an organic compound (1) containing at least two aliphatic double bonds of the general formula



in which  $R^2$  is a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having from 1 to 25 carbon atoms per radical,  $R^3$  is a hydrogen atom or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms per radical and  $x$  is 2, 3 or 4, with an organopolysiloxane (2) having an average of more than one Si-bonded hydrogen atom per molecule, in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, in which the ratio between the aliphatic double bond in the organic compound (1) and the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is such that the alkenyl containing siloxane copolymers thus obtained have an average of more than one alkenyl group per molecule of the formula  $-CR^3=CH_2$ , in which  $R^3$  is the same as above.

2073813

WA 9034-S  
Paper No. 1

**SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING ALKENYL GROUPS,  
THEIR PREPARATION AND USE**

The present invention relates to siloxane copolymers containing alkenyl groups and to a process for their preparation. The invention further relates to crosslinkable compositions comprising a siloxane copolymer containing alkenyl groups, an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms and a catalyst, and to the use of these compositions in the production of non-stick coatings.

**Background of the Invention**

Crosslinkable compositions which comprise an organopolysiloxane containing Si-bonded vinyl groups, an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms and a catalyst which promotes addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond, are known from US 3,445,420, published May 20, 1969, (G. J. Kookootsedes et al., Dow Corning Corp.) and GB-A 1,374,792, published November 20, 1974, (J. A. Colquhoun et al., Dow Corning Ltd.).

US 4,347,346, published August 31, 1982, and US 4,476,166, published October 9, 1984, (R. P. Eckberg, General Electric Co.) and US 4,504,645, published March 12, 1985, (K. C. Melancon, Minnesota Mining and Manufacturing Co.) disclose that in addition to an organopolysiloxane having Si-bonded vinyl groups, an organopolysiloxane having other alkenyl groups, such as Si-bonded allyl, butenyl or pentenyl groups, may be used in crosslinkable compositions for the production of non-stick coatings.

Crosslinkable compositions which are used for the production of non-stick coatings and comprise an organopolysiloxane containing higher alkenyl groups, such as Si-bonded hexenyl groups, are known from US 4,609,574, published September 2, 1986 (J. R. Keryk et al., Dow Corning Corp.). The organopolysiloxanes containing higher alkenyl groups are usually prepared in a multi-stage process from the corresponding silanes by reacting an  $\alpha$ ,  $\beta$ -diene in a large excess with a silane having an Si-bonded hydrogen atom and thereafter hydrolyzing and equilibrating these silanes with organopolysiloxanes.

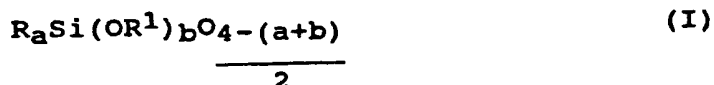


Therefore, it is an object of the present invention to provide siloxane copolymers which contain alkenyl groups. Another object of this invention is to prepare siloxane copolymers containing alkenyl groups in a simple process. Another object of the present invention is to provide a process for preparing siloxane copolymers in which more than one alkenyl group is added to one Si atom. Still another object of the present invention is to prepare siloxane copolymers which crosslink rapidly with organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms in the presence of a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond. Furthermore, it is an object of the present invention to provide crosslinkable compositions which may be used in the production of non-stick coatings.

#### Summary of the Invention

The foregoing objects and others which will become apparent from the following description are accomplished in accordance with this invention, generally speaking, by providing siloxane copolymers containing alkenyl groups, comprising

(a) siloxane units of the formula

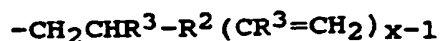


in which R is the same or different, and represents hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atoms per radical or halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atoms per radical,  $R^1$  is the same or different alkyl radicals having from 1 to 4 carbon atoms per radical, which can be substituted by an ether oxygen atom, a is 0, 1, 2 or 3, b is 0, 1, 2 or 3 and the sum of a+b is not greater than 3,

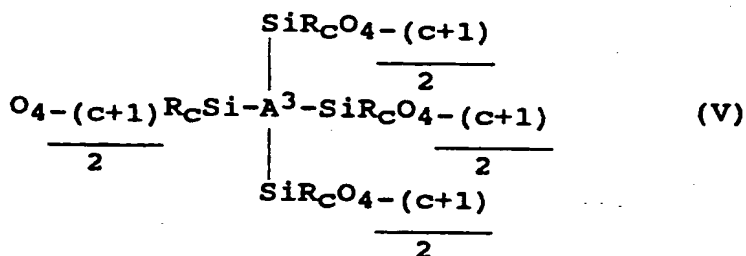
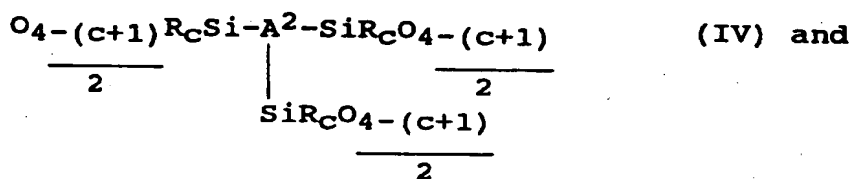
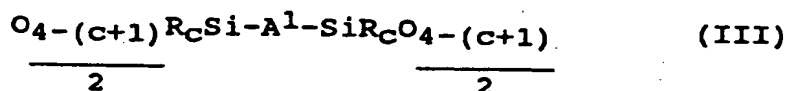
(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



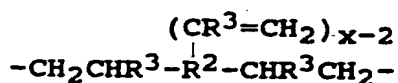
in which R is the same as above, c is 0, 1 or 2 and A represents a radical of the formula



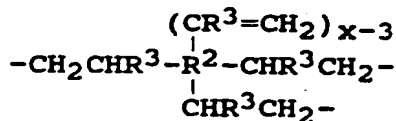
- in which  $R^2$  is a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having from 1 to 25 carbon atoms per radical,  $R^3$  is a hydrogen atom or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms per radical and  $x$  is 2, 3 or 4, and
- 5 (c) at least one unit per molecule selected from the group consisting of units of the formulas



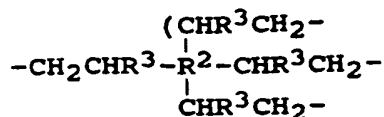
in which  $R$  and  $c$  are the same as above,  $A^1$  is a radical of the formula



in which  $R^2$ ,  $R^3$  and  $x$  are the same as above,  $A^2$  is a radical of the formula



in which  $R^2$ ,  $R^3$  and  $x$  are the same as above, with the proviso that  $R^2$  is not a divalent hydrocarbon radical, and  $A^3$  is a radical of the formula



in which  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  are the same as above, with the proviso  
that  $\text{R}^2$  is not a divalent or trivalent hydrocarbon radical.

The invention also relates to a process for preparing siloxane copolymers which comprises reacting an organic compound (1) containing at least two aliphatic double bonds with an organopolysiloxane (2) having an average of more than one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

#### Detailed Description of the Invention

The preferred siloxane copolymers containing alkenyl groups are those which comprise

(a) siloxane units of the formula



(b) an average of more than one siloxane unit per molecule of the formula



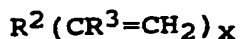
(c) an average of at least one unit per molecule selected from the group consisting of units of the formulas



in which R, A,  $\text{A}^1$  and  $\text{A}^2$  are the same as above.

The siloxane copolymers containing alkenyl groups more preferably contain an average of at least two siloxane units of formula (II') per molecule.

The invention also relates to a process for preparing siloxane copolymers containing alkenyl groups, which comprises reacting an organic compound (1) containing at least two aliphatic double bonds of the general formula





in which  $R^2$  is a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having from 1 to 25 carbon atoms per radical,  $R^3$  is a hydrogen atom or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms per radical and  $x$  is 2, 3 or 4, with an organopolysiloxane (2) having an average of more than one Si-bonded hydrogen atom per molecule, in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, in which the ratio between the aliphatic double bond in the organic compound (1) and the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is such that the alkenyl containing siloxane copolymers thus obtained have an average of more than one alkenyl group per molecule of the formula  $-CR^3=CH_2$ , in which  $R^3$  is the same as above.

Siloxane copolymers which contain alkenyl groups and have an average of at least 1.5 alkenyl groups per molecule of the formula  $-CR^3=CH_2$  and more preferably an average of at least two alkenyl groups per molecule of the formula  $-CR^3=CH_2$ , in which  $R^3$  is the same as above, are preferably prepared in the process of this invention.

The siloxane copolymers of this invention which contain alkenyl groups preferably have a viscosity of from 5 to 500,000 mPa·s at 25°C, and more preferably from 10 to 10,000 mPa·s at 25°C.

In the alkenyl containing siloxane copolymers of this invention, the siloxane blocks are bonded to one another via hydrocarbon groups, thereby resulting in a hydrocarbon-siloxane block structure. Preferably, the sum of hydrocarbon groups,  $A$ ,  $A^1$ ,  $A^2$  and  $A^3$  in the siloxane copolymers containing alkenyl groups is from 0.1 to 70% by weight, and more preferably from 1 to 10% by weight, based on the total weight of the siloxane copolymers containing alkenyl groups.

The polyaddition process of this invention readily leads to a polymer distribution with respect to the siloxane blocks and the hydrocarbon blocks. Such a "polyadduct" usually also contains lower oligomers, which also include adducts which contain only one siloxane block and two hydrocarbon blocks.

Examples of radicals represented by R are alkyl radicals, such as the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radicals; hexyl radicals such as the n-hexyl radical; heptyl radicals, such as the n-heptyl radical; octyl radicals, such as the n-octyl radical and iso-octyl radicals, such as the 2,2,4-trimethylpentyl radical; nonyl radicals, such as the n-nonyl radical; decyl radicals, such as the n-decyl radical; dodecyl radicals, such as the n-dodecyl radical; octadecyl radicals, such as the n-octadecyl radical; cycloalkyl radicals, such as the cyclopentyl, cyclohexyl and cycloheptyl radicals and methylcyclohexyl radicals; aryl radicals, such as the phenyl, naphthyl, anthryl and phenanthryl radicals; alkaryl radicals, such as o-, m- and p-tolyl radicals, xylyl radicals and ethylphenyl radicals; and aralkyl radicals, such as the benzyl radical and the  $\alpha$ - and  $\beta$ -phenylethyl radical. The methyl radical is preferred.

Examples of halogenated radicals represented by R are haloalkyl radicals, such as the 3,3,3-trifluoro-n-propyl radical, the 2,2,2,2',2',2'-hexafluoroisopropyl radical and the heptafluoroisopropyl radical, and haloaryl radicals, such as the o-, m- and p-chlorophenyl radicals.

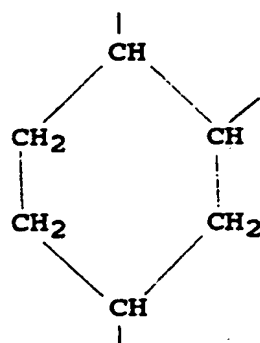
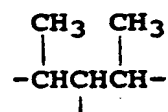
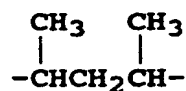
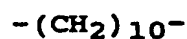
Examples of alkyl radicals represented by  $R^1$  are methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl and tert-butyl radicals. The methyl and ethyl radicals are the preferred  $R^1$  radicals. Examples of alkyl radicals represented by  $R^1$  which are substituted by an ether oxygen atom are the methoxyethyl and ethoxyethyl radicals.

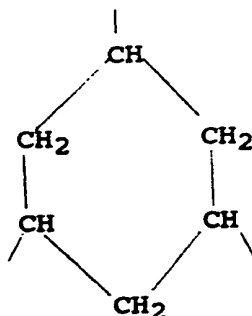
Examples of alkyl radicals represented by  $R^3$  are the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radicals and hexyl radicals, such as the n-hexyl radical.  $R^3$  is preferably a hydrogen atom.

Examples of an organic compound (1) which contains at least two aliphatic double bonds and is employed in the process of this invention are 1,5-hexadiene, 1,7-octadiene, 1,9-decadiene,

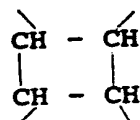
1,11-dodecadiene, 1,13-tetradecadiene, 3,5-dimethyl-1,6-heptadiene, 3,5-dimethyl-4-vinyl-1,6-heptadiene, 1,2,4-trivinylcyclohexane, 1,3,5-trivinylcyclohexane, 1,4-divinylbenzene and 1,2,3,4-tetravinylcyclobutane. The 1,2,4-trivinylcyclohexane and 1,5-hexadiene are preferred.

Examples of the radicals represented by  $R^2$  are those of the formulas

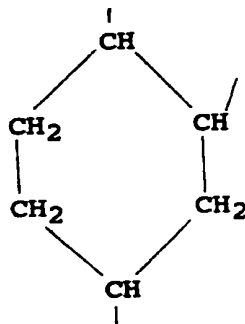




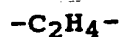
and



The radicals of the formulas



and



are the preferred  $\text{R}^2$  radicals.

The organopolysiloxanes (2) employed in the process of this invention preferably contain an average of at least 1.5 Si-bonded hydrogen atoms, and more preferably an average of at least 2 Si-bonded hydrogen atoms per molecule.

The organopolysiloxanes (2) employed in the process of this invention more preferably contain from 2 to 4 Si-bonded hydrogen atoms per molecule.

One type of organopolysiloxane (2) or various types of organopolysiloxane (2) can be employed in the process of this invention. The organopolysiloxanes (2) are also mixtures resulting from their preparation, for example, organopolysiloxanes having two Si-bonded hydrogen atoms per molecule may also contain organopolysiloxanes having only one Si-bonded hydrogen atom per molecule.

Organopolysiloxanes (2) which are preferably employed in the process of this invention are those of the general formula



in which R is the same as above, e is 0 or 1, with an average of from 0.005 to 1.0, f is 0, 1, 2 or 3, with an average of from 1.0 to 2.0, and the sum of e+f is not greater than 3.

Organopolysiloxanes (2) which are preferably employed in the process of this invention are those of the general formula



in which R is the same as above, d is 0 or 1, o is 0 or an integer of from 1 to 1000 and p is 0 or an integer of from 1 to 6.

The organopolysiloxanes (2) preferably have a viscosity of from 0.5 to 20,000 mPa·s at 25°C, and more preferably from 5 to 1,000 mPa·s at 25°C.

Preferred examples of organopolysiloxanes of formula (VII) are copolymers of dimethylhydrosiloxane and dimethylsiloxane units, copolymers of dimethylhydrosiloxane, dimethylsiloxane and methylhydrosiloxane units, copolymers of trimethylsiloxane and methylhydrosiloxane units and copolymers of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and methylhydrosiloxane units.

In addition to the preferred examples, it is also possible to employ those organopolysiloxanes (2) which additionally contain up to 20 mol percent of  $\text{SiO}_2$  units and/or up to 40 mol percent of  $\text{RSiO}_{3/2}$  units, such as methylsiloxane and/or phenylsiloxane units. If these organopolysiloxanes (2) are employed

with an organic compound (1) where  $x = 2$ , copolymers in which the branching is present in the siloxane block are obtained.

Processes for preparing organopolysiloxanes having at least two Si-bonded hydrogen atoms per molecule, including those of the preferred type, are generally known.

The organic compound (1) is employed in the process of this invention in amounts such that the aliphatic double bond in the organic compound (1) is present in a ratio to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) of preferably from 1.1 : 1 to 20 : 1, and more preferably from 1.5 : 1 to 10 : 1, and in particular from 1.5 : 1 to 5 : 1.

Catalysts (3) which promote the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond and which can be employed in the process of this invention are the same catalysts which have been, or could have been, employed previously in promoting the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond. The catalysts (3) are preferably a metal from the group of platinum metals, or a compound or complex from the group of platinum metals. Examples of such catalysts are metallic and finely divided platinum, which can be supported on, for example, silicon dioxide, aluminum oxide or active charcoal, and compounds or complexes of platinum, such as platinum halides, for example  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , platinum-olefin complexes, platinum-alcohol complexes, platinum-alcoholate complexes, platinum-ether complexes, platinum-aldehyde complexes, platinum-ketone complexes, including reaction products of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and cyclohexanone, platinum-vinylsiloxane complexes, such as platinum-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complexes with or without a detectable amount of inorganically bonded halogen, bis-(gamma-picoline)- platinum dichloride, trimethylenedipyridine-platinum dichloride, dicyclopentadieneplatinum dichloride, dimethylsulfoxide-ethyleneplatinum(II) dichloride, cyclooctadiene-platinum dichloride, norbornadieneplatinum dichloride, gamma-picoline-platinum dichloride, cyclopentadiene-platinum dichloride and reaction products of platinum tetrachloride with olefin and primary amines or secondary amines or primary and secondary amines according to US 4,292,434, such as the reaction product of platinum

tetrachloride, dissolved in 1-octene, with sec-butylamine, or ammonium-platinum complexes according to EP-B 110,370.

5 The catalyst (3) is preferably employed in amounts of from 0.5 to 1,000 ppm by weight (parts by weight per million parts by weight), preferably in amounts of from 2 to 50 ppm by weight, calculated as elemental platinum and based on the total weight of organic compound (1) and organopolysiloxane (2).

10 The process of this invention is preferably carried out under the pressure of the surrounding atmosphere, that is to say, for example, under 1020 hPa (absolute), but it can also be carried out under higher or lower pressures. The process of this invention is preferably carried out at a temperature of from 50°C to 150°C, and more preferably from 80°C to 120°C.

15 Since the organic compound (1) which contains at least two aliphatic double bonds, for example 1,2,4-trivinylcyclohexane, tends to polymerize at higher temperatures, inhibitors of free radicals, such as 4-methoxyphenol, 2,6-bis(tert-butyl)-4-methylphenol, phenothiazine, hydroquinone or pyrocatechol, can be co-used in the process of this invention. The inhibitors of free  
20 radicals are preferably employed in amounts of from 10 to 500 ppm by weight, based on the total weight of organic compound (1) and organopolysiloxane (2).

25 Inert organic solvents can be used in the process of this invention, although the use of inert organic solvents is not preferred. Examples of inert organic solvents are toluene, xylene, octane isomers, butyl acetate, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran and cyclohexane.

30 Excess organic compound (1) and any inert organic solvent which may have been used are preferably removed by distillation from the siloxane copolymers which contain alkenyl groups and are prepared by the process of this invention.

The siloxane copolymers which contain alkenyl groups and are prepared by the process of this invention may optionally be equilibrated with an organopolysiloxane (4).

35 The organopolysiloxanes (4) employed are preferably those selected from the group consisting of linear organopolysiloxanes containing terminal triorganosiloxy groups, of the formula

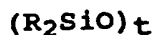


2073813

in which R is the same as above and r is 0 or an integer having a value of from 1 to 1500, linear organopolysiloxanes containing terminal hydroxyl groups, of the formula



5 in which R is the same as above and s is an integer having a value of from 1 to 1500, cyclic organopolysiloxanes of the formula



10 in which R is the same as above and t is an integer of from 3 to 12, and copolymers of units of the formulas



in which R is the same as above.

15 The ratio of the amounts of the organopolysiloxane (4) employed in the optionally conducted equilibration and the siloxane copolymers containing alkenyl groups is determined merely by the desired content of alkenyl groups in the siloxane copolymers produced during the equilibration and by the desired average chain length.

20 Basic catalysts which promote the equilibration are preferably employed in the optionally conducted equilibration. Examples of such catalysts are alkali metal hydroxides, such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, trimethylbenzylammonium hydroxide and tetramethylammonium hydroxide, in which the alkali metal hydroxides are preferred. Alkali metal hydroxides are  
25 preferably used in amounts of from 50 to 10,000 ppm by weight, and more preferably from 500 to 2,000 ppm by weight, based on the total weight of siloxane copolymer containing alkenyl groups employed and organopolysiloxane (4) employed. Although it is possible to use acid equilibration catalysts, this is not preferred.  
30

The optionally conducted equilibration is preferably carried out at 100°C to 150°C under the pressure of the surrounding atmosphere, that is, at 1020 hPa (absolute). If desired however, higher or lower pressures can also be used. The equilibration is  
35 preferably carried out in 5 to 20% by weight, based on the total weight of the particular siloxane copolymer containing alkenyl



groups which is employed and the particular organopolysiloxane (4) employed, of a water-immiscible solvent, such as toluene. The catalyst can be rendered inactive before the equilibrated mixture is worked up.

5       The process of this invention can be carried out batchwise, semi-continuously or continuously.

10       The siloxane copolymers of this invention, containing alkenyl groups, can be crosslinked with organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen in the presence of hydrosilylation catalysts. The siloxane copolymers of this invention, which contain alkenyl groups, can also be crosslinked with organic polymers containing mercapto groups.

15       The siloxane copolymers of this invention, which contain alkenyl groups, are preferably used in crosslinkable compositions which contain (a) a siloxane copolymer containing alkenyl groups, (b) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms and (c) a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

20       The crosslinkable compositions containing the siloxane copolymers of this invention are preferably used in the production of non-stick coatings, for example in the production of release papers.

25       The self-adhesive materials joined with the release paper are produced by the off-line or the in-line process. In the off-line process, the silicone composition is applied to the paper and crosslinked, an adhesive film lying, for example, on a label face paper is then applied to the coated paper in a subsequent stage, usually after the release paper has been wound onto a reel and after the reel has been stored, and the laminate is then  
30       pressed together. In the in-line process, the silicone composition is applied to the paper and crosslinked, the silicone coating is coated with the adhesive, the label face paper is then applied to the adhesive and the laminate is finally pressed together. It has been found in the in-line process that the  
35       adhesive, especially if this is an acrylic adhesive, binds with the silicone coating on the release paper if application of the adhesive to the release paper coated with the silicone composition takes place a short time after crosslinking of the silicone

composition. This binding between the silicone coating and the adhesive is observed if organopolysiloxanes containing vinyl groups are cross-linked with organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms in the preparation of the coatings.

5 When compositions of this invention are used in the production of release papers, the binding between the silicone coating and the adhesive, such as acrylic adhesive, does not occur in the in-line process.

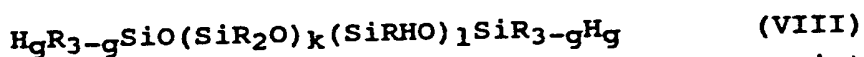
10 One type of siloxane copolymer (a) or different types of siloxane copolymer (a) can be employed in the compositions of this invention.

15 Siloxane copolymers containing units of the formula (I), (II) and at least one unit of the formula (III), (IV) or (V), preferably containing units of the formula (I'), (II') and at least one unit of the formula (III') or (IV'), are preferably employed as constituent (a).

20 The same organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen atoms which have been or could have been employed heretofore with organopolysiloxanes containing vinyl groups, and a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond can be used as constituent (b) in the composition of this invention.

The organopolysiloxanes (b) preferably contain at least 3 Si-bonded hydrogen atoms.

25 Organopolysiloxanes of formula (VI), and in particular those of the formula



30 wherein R is the same as above, g is 0 or 1, k is 0 or an integer of from 1 to 100 and l is 0 or an integer of from 1 to 100, are preferably employed as constituent (b).

35 Examples of organopolysiloxanes (b) are, in particular, copolymers of dimethylhydrosiloxane, methylhydrosiloxane, dimethylsiloxane and trimethylsiloxane units, copolymers of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and methylhydrosiloxane units, copolymers of methylhydrosiloxane and

trimethylsiloxane units, copolymers of methylhydrosiloxane, diphenylsiloxane and trimethylsiloxane units, copolymers of methylhydrosiloxane, phenylmethylsiloxane, trimethylsiloxane and/or dimethylhydrosiloxane units, copolymers of methylhydro-  
5 siloxane, dimethylsiloxane, diphenylsiloxane, trimethylsiloxane and/or dimethylhydrosiloxane units and copolymers of dimethylhydrosiloxane, trimethylsiloxane, phenylhydrosiloxane, dimethylsiloxane and/or phenylmethylsiloxane units.

Processes for preparing organopolysiloxanes (b), including  
10 those organopolysiloxanes (b) of the preferred type, are generally known.

The organopolysiloxane (b) is preferably employed in amounts of from 0.5 to 6, and more preferably from 1 to 3 gram atoms of Si-bonded hydrogen per mol of alkenyl group  $-CR^3=CH_2$  in the  
15 siloxane copolymers (a) containing alkenyl groups.

The same catalysts which have been or could have been employed heretofore for promoting the crosslinking of compositions containing aliphatic double bonds with compounds which  
20 comprise Si-bonded hydrogen can be used as the catalyst (c) to promote the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond in the compositions of this invention. The above-mentioned catalysts (3) are preferably used as constituent (c).

Catalyst (c) is preferably employed in amounts of from 5 to 500 ppm by weight (parts by weight per million parts by weight),  
25 and more preferably from 10 to 200 ppm by weight, calculated as elemental platinum metal and based on the total weight of the siloxane copolymer (a) and organopolysiloxane (b).

Examples of additional constituents which can be used in the compositions of this invention are agents which delay the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond at room  
30 temperature, so-called inhibitors (d), agents for adjusting the separating force, solvents, adhesion promoters and pigments.

All the inhibitors which have been or could have been used heretofore for the same purpose can also be used as inhibitors  
35 (d) in the compositions of this invention. Examples of inhibitors are 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, benzotriazole, dialkylformamides, alkylthioureas, methyl ethyl ketoxime,

organic or organosilicon compounds having a boiling point of at least 25°C under 1012 mbar (absolute) and at least one aliphatic triple bond, according to US 3,445,420, such as 1-ethynylcyclohexan-1-ol, 2-methyl-3-butyne-2-ol, 3-methyl-1-pentyne-3-ol, 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol and 3,5-dimethyl-1-hexyne-3-ol, inhibitors according to US 2,476,166, such as a mixture of diallyl maleate and vinyl acetate, and inhibitors according to US 4,504,645, such as maleic acid monoesters.

The inhibitor (d) is preferably employed in amounts of from 0.001 to 10% by weight, based on the total weight of the siloxane copolymers (a) and organopolysiloxanes (b).

Examples of agents for adjusting the separating force of the non-stick coatings produced with the compositions of this invention are silicone resins having units of the formulas

$$R^4(CH_3)_2SiO_{1/2} \quad \text{and} \quad SiO_2,$$
so-called MQ resins, in which  $R^4$  is a hydrogen atom, a methyl radical, a vinyl radical or a radical A (A is the same as above), and the units of the formula  $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$  can be the same or different. The ratio of units of the formula  $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$  to units of the formula  $SiO_2$  is preferably 0.6 to 2. The silicone resins are preferably employed in amounts of from 5 to 80% by weight, based on the total weight of the siloxane copolymers (a) and organopolysiloxanes (b).

The solvents optionally used in the compositions of this invention can be the same solvents which have been or could have been used heretofore in compositions containing organopolysiloxanes containing Si-bonded vinyl groups, organopolysiloxanes containing Si-bonded hydrogen and a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

Examples of such solvents are benzines, for example alkane mixtures having a boiling range from 80°C to 110°C under 1012 mbar (absolute), n-heptane, benzene, toluene and xylenes, halogenated alkanes having from 1 to 6 carbon atoms, such as methylene chloride, trichloroethylene and perchloroethylene, ethers, such as di-n-butyl ether, esters, such as ethyl acetate, and ketones, such as methyl ethyl ketone and cyclohexanone.

If organic solvents are used, they are generally employed in amounts of from 10 to 95% by weight, based on the weight of the siloxane copolymer (a) containing alkenyl groups.

Although the sequence of mixing the constituents (a), (b), (c) and if appropriate (d) is not critical, it is preferred to add constituent (c), that is to say the catalyst, as the last component to the mixture containing the other constituents.

The crosslinking of the compositions of this invention is preferably carried out at 50°C to 150°C. One advantage of the compositions of this invention is that rapid crosslinking is already achieved at low temperatures. Ovens, for example circulating air drying cabinets, heating tunnels, heated rolls, heated plates or heat rays in the infrared range, are preferably used as the sources of energy for crosslinking by heating.

The compositions of this invention can also be crosslinked by irradiation with ultraviolet light or by irradiation with UV and IR light, as well as by heating. The ultraviolet light used is usually that having a wave length of 253.7 nm. A wide range of lamps which emit ultraviolet light having a wave length of 200 to 400 nm, and which preferably emit ultraviolet light having a wave length of 253.7 nm, are commercially available.

The application of the compositions of this invention to the surfaces to be rendered non-stick can be carried out in any desired manner for the production of coatings from liquid substances, for example by dipping, brushing, pouring, spraying, rolling on, printing, for example by means of an offset gravure coating device, knife or doctor blade coating or by means of an air brush.

The surfaces which are to be rendered non-stick can be surfaces of any desired substances which are solid at room temperature under 1012 mbar (absolute). Examples of such surfaces are those of paper, wood, cork and films of plastic, for example polyethylene films or polypropylene films, woven and non-woven cloth of naturally occurring or synthetic fibers or glass fibers, ceramic objects, glass, metals, polyethylene-coated paper and pasteboard, including pasteboard of asbestos. The above mentioned polyethylene can in each case be high, medium or low

2073813

pressure polyethylene. The paper can be inferior grades of paper, such as absorbent paper, including base kraft paper, that is to say kraft paper which has not been pretreated with chemicals and/or polymeric naturally occurring substances, having a weight of 60 to 150 g/m<sup>2</sup>, unsized paper, paper of low freeness value, paper containing wood, non-satinized or non-calendered paper, paper which, by the use of a dry glazing cylinder during its production and without further involved measures, is smooth on one side and is therefore called "paper machine-smoothed on one side", non-coated paper or paper produced from waste paper, that is to say so-called recycled paper. The paper to be treated according to this invention can of course, however, also be high-quality grades of paper, such as low-absorbent paper, sized paper, paper having a high freeness value, wood-free paper, calendered or satinized paper, glassine paper, parchment paper or precoated paper. The pasteboard can also be of high or inferior quality.

The compositions of this invention are suitable, for example, for the production of release, covering and interleaving paper, including interleaving paper which is employed in the production of, for example, cast or decorative films or of foams, including those of polyurethane. The compositions of this invention are furthermore suitable, for example, for the production of release, covering and interleaving pasteboard, films and cloths for finishing the reverse sides of self-adhesive tapes or self-adhesive films or of the written sides of self-adhesive labels. The compositions of this invention are also suitable for finishing packaging materials, such as those of paper, cardboard boxes, metal foils and drums, for example pasteboard, plastic, wood or iron, which is intended for storage and/or transportation of sticky goods, such as adhesives, sticky foodstuffs, for example cakes, honey, sweets and meat, bitumen, asphalt, greased materials and crude rubber. Another example of the use of the compositions of this invention is the finishing of carriers for transfer of pressure-sensitive adhesive layers in the so-called "transfer process".

The compositions of this invention may be used in the production of self-adhesive materials joined with the release paper either by the off-line process or by the in-line process.

5      **Example 1**

About 330 g of a copolymer of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and hydromethylsiloxane units having a viscosity of  $90 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  and containing 0.2 g of Si-bonded hydrogen are mixed with 33 g (0.4 mol) of 1,5-hexadiene and 4 mg  
10 of platinum in the form of a solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in isopropanol. After 2 hours at  $60^\circ\text{C}$  and an additional 2 hours at  $80^\circ\text{C}$ , in each case under a nitrogen atmosphere, about 99% of the Si-bonded hydrogen atoms of the copolymer have reacted. The crude product is concentrated at  $80^\circ\text{C}$   
15 under about 5 hPa and 335 g of a clear oil having a viscosity of  $190 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  are obtained. The copolymer consists of siloxane blocks which are substituted by Si-bonded 5-hexenyl groups (A) and bonded via  $\text{C}_6$ -alkylene groups ( $\text{A}^1$ ). The copolymer contains 4% by weight of hydrocarbon groups A and  $\text{A}^1$ , based on the total weight of the  
20 copolymer. The copolymer has an iodine number (= number which indicates how many g of iodine are bonded by 100 g of substance) of 9.9.

25      **Example 2**

The procedure of Example 1 is repeated, except that 425 g of the copolymer having a viscosity of  $94 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  and 0.047% by weight of Si-bonded hydrogen are employed instead of 330 g of the copolymer having a viscosity of  $90 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
30 at  $25^\circ\text{C}$ , and 34.5 g of 1,9-decadiene are employed instead of 33 g of 1,5-hexadiene. About 430 g of a copolymer having a viscosity of  $20,000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  and an iodine number of 7.52 are obtained. The resultant copolymer consists of siloxane units which are substituted by Si-bonded 9-decenyl  
35 groups and bonded via  $\text{C}_{10}$ -alkylene groups.

**Example 3**

About 67 g of 1,2,4-trivinylcyclohexane (corresponding to 1.2 equivalents of C=C) are mixed with 20 mg of 4-methoxyphenol and 5 mg of platinum in the form of a solution of platinum tetrachloride in 1-octene. About 906 g of an  $\alpha,\omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane containing 0.35 g of Si-bonded hydrogen are added dropwise at 100°C under a nitrogen atmosphere over a period of 5 hours. After an additional 3 hours, 99% of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha,\omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane have reacted, and the crude product is concentrated at 100°C under 2 hPa. About 910 g of a copolymer having a viscosity of  $416 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 25°C and an iodine number of 11.0 are obtained. The copolymer contains dimethylpolysiloxane blocks which are bonded via cyclic hydrocarbon groups ( $A^1$ ,  $A^2$ ) and contain terminal siloxane units and Si-bonded  $\beta$ -(divinylcyclohexyl)ethyl groups (A). The copolymer contains 4% by weight of hydrocarbon groups A,  $A^1$  and  $A^2$ , based on the total weight of the copolymer.

**Example 4**

About 40 g (0.25 mol) of 1,13-tetradecadiene are mixed with 2.5 mg of platinum in the form of a solution of platinum tetrachloride in 1-octene. About 555 g of an  $\alpha,\omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane containing 0.23 g of Si-bonded hydrogen are added dropwise to the mixture under a nitrogen atmosphere at 80°C. After 3 hours, about 98% of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha,\omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane have reacted. Volatile constituents are removed at 120°C under  $10^{-2}$  hPa. About 570 g of a copolymer having a viscosity of  $331 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 25°C, an average molecular weight of about 9000 and an iodine number of 5.64 are obtained. The linear copolymer consists of dimethylpolysiloxane blocks bonded via  $C_{14}$ -alkylene groups ( $A^1$ ), and contains terminal Si-bonded 13-tetradecenyl groups (A). The polymer contains 6% by weight of hydrocarbon groups A and  $A^1$ , based on the total weight of the copolymer.



**Example 5**

5 About 252 g of 1,2,4-trivinylcyclohexane (corresponding to 4.5 equivalents of C=C) are mixed with 25 mg of 4-methoxyphenol and 3 mg of platinum in the form of a solution of platinum tetrachloride in 1,3-divinyldimethyltetramethyldisiloxane. About 81 g of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane are added dropwise at 100°C under a nitrogen atmosphere over a period of 2 hours. After an additional 5 hours, 99.5% of the Si-bonded hydrogen atoms of the 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane have reacted. The volatile constituents are removed at 100°C under 2 hPa. About 220 g of a clear pale yellow oil having a viscosity of  $121 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 25°C and an iodine number of 174 are obtained. The copolymer contains tetramethyldisiloxane units which are bonded via cyclic hydrocarbon groups ( $A^1$ ,  $A^2$ ) and contain terminal siloxane units and Si-bonded  $\beta$ -(divinylcyclohexyl)ethyl groups (A). The copolymer contains 65% by weight of hydrocarbon groups A,  $A^1$  and  $A^2$ , based on the total weight of the copolymer.

**Example 6**

20 About 223 g of 1,2,4-trivinylcyclohexane (corresponding to 4.0 equivalents of C=C) are mixed with 25 mg of 4-methoxyphenol and 5 mg of platinum in the form of a solution of platinum tetrachloride in 1,3-divinyldimethyltetramethyldisiloxane. About 304 g of a short-chain  $\alpha, \omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane containing 1.2 g of Si-bonded hydrogen are added dropwise at 100°C under a nitrogen atmosphere over a period of 2 hours. After an additional hour, 99% of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha, \omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane have reacted. The volatile constituents are removed at 100°C under 2 hPa. About 410 g of a copolymer having a viscosity of  $65 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 25°C and an iodine number of 84 are obtained. The copolymer contains dimethylsiloxane blocks with an average of seven siloxane units, which are bonded via cyclic hydrocarbon groups ( $A^1$ ,  $A^2$ ) and terminal siloxane units having the Si-bonded  $\beta$ -(divinylcyclohexyl)ethyl groups (A). The

copolymer contains 30% by weight of hydrocarbon groups A, A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup>, based on the total weight of the copolymer.

#### Example 7

5 About 126 g of 1,2,4-trivinylcyclohexane are mixed with 50 mg of 4-methoxyphenol and 9 mg of platinum tetrachloride. About 425 g of a copolymer of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and hydromethylsiloxane units having a viscosity of 94 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> at 25°C and containing 0.047% by weight of Si-bonded hydrogen are added dropwise at 100°C under a nitrogen atmosphere over a period of about 10 minutes. After an additional reaction time of 24 hours, the volatile constituents are removed at 100°C under 2 hPa. About 430 g of a clear pale yellow oil which has a viscosity of 366 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> at 25°C and an iodine number of 17.0 are obtained. The oil is soluble in toluene and gives a clear solution. According to the <sup>1</sup>H-NMR spectrum, the ratio of H<sub>2</sub>C=CH- to Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- groups is 65 : 35 and the copolymer contains 7% by weight of hydrocarbon groups A, A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup>, based on the total weight of the copolymer. The siloxane blocks in the copolymer are branched via the cyclic hydrocarbon chains (A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>). The copolymer contains Si-bonded β-(divinylcyclohexyl)ethyl groups (A).

#### Example 8

25 About 425 g of a copolymer of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and hydromethylsiloxane units having a viscosity of 94 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> at 25°C and contains 0.047% by weight of Si-bonded hydrogen are mixed with 20.5 g of 1,5-hexadiene and 4 mg of platinum in the form of a solution of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O in isopropanol. The mixture is heated at 60°C for 2 hours and at 80°C for an additional 2 hours, under a nitrogen atmosphere. Volatile constituents are then removed at 100°C under 2 hPa (absolute). A clear oil having a viscosity of 480 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> at 25°C is obtained. The non-crosslinked copolymer consists of siloxane blocks which are substituted by Si-bonded 5-hexenyl groups (A) and bonded via C<sub>6</sub>-alkylene groups (A<sup>1</sup>). The

copolymer contains about 3% by weight of hydrocarbon groups A and A<sup>1</sup>, based on the total weight of the copolymer. The copolymer has an iodine number of 7.7 and, according to the <sup>1</sup>H-NMR spectrum, the ratio of H<sub>2</sub>C=CH- (5-hexenyl group) to Si-CH<sub>2</sub>- (linkage point of the siloxane and hydrocarbon block) groups is 0.60. The copolymer contains an average of more than one C<sub>6</sub>-alkylene group per molecule.

#### Example 9

About 488 g of an  $\alpha,\omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane which contains 0.041% by weight of Si-bonded hydrogen are mixed with 13.8 g of 1,5-hexadiene and 5 mg of platinum in the form of a solution of platinum tetrachloride in 1-octene. After the mixture has been heated at 60°C for one hour, more than 99% of the Si-bonded hydrogen atoms of the  $\alpha,\omega$ -dihydrodimethylpolysiloxane have reacted. The volatile constituents are removed at 100°C under 2 hPa (absolute). About 490 g of a clear colorless oil having a viscosity of 370 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> at 25°C are obtained. The linear copolymer consists of dimethylpolysiloxane blocks bonded via C<sub>6</sub>-alkylene groups (A<sup>1</sup>), and contains terminal Si-bonded 5-hexenyl groups (A). The copolymer contains about 2.5% by weight of hydrocarbon groups A and A<sup>1</sup>, based on the total weight of the copolymer. The copolymer has an iodine number of 4.3. According to the <sup>1</sup>H-NMR spectrum, the ratio of H<sub>2</sub>C=CH- (5-hexenyl group) to Si-CH<sub>2</sub>- (bridge unit O<sub>1/2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub> and terminal unit H<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>) is 0.50. The copolymer thus contains an average of one C<sub>6</sub>-alkylene group per molecule.

#### Example 10

About 100 parts by weight of the hexenyl polymer from Example 8 having lateral hexenyl groups and hexane-1,6-diyl bridges are mixed with 0.25 part by weight of ethynylcyclohexanol and 2.5 parts by weight of a copolymer of methylhydro- and trimethylsiloxane units having an average of 25

2073813

siloxane units. A platinum-divinyltetramethylsiloxane complex is added as a catalyst to the mixture, so that it contains 100 ppm by weight of platinum. The ratio of SiH groups to  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$  Groups is about 1.2.

The ready-to-use mixture (pot life about 6 days) thus prepared is applied by means of a doctor blade to SCK paper (super-calendered kraft) at a coating thickness of about  $1.2\text{ }\mu\text{m}$ . The coating is cured at  $95^\circ\text{C}$  in a circulating air oven for 8 seconds, the surface reaching a temperature of  $68^\circ\text{C}$ . The coated paper is immediately laminated with the acrylic adhesive Gelva<sup>\*</sup> 1753 (obtainable from Monsanto) and another layer of paper. According to FINAT, the following separating forces result:

Time	Separating force (g/inch)
immediately	131
after 3 days	133

The laminate shows no "acrylic lock-up".

#### Example 11

A composition similar to that of Example 10 is prepared, except that instead of ethynylcyclohexanol, 0.20 part by weight of 2-methyl-3-butyn-2-ol is substituted for the ethynylcyclohexanol and a copolymer of methylhydrido-, dimethyl- and trimethylsiloxane units having a viscosity of  $42\text{ mm}^2/\text{s}$  and an active hydrogen content of 1.10% by weight is substituted for the copolymer of Example 10. When 5.6 parts by weight of this copolymer is employed, the ratio of SiH groups to  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$  groups is about 2.0.

The ready-to-use mixture (pot life about 4 days) is applied to paper (Buxil N 925, Bosso<sup>\*</sup>) in a coating thickness of about  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  and cured in a circulating air oven at  $80^\circ\text{C}$  for 22 seconds. The coating is abrasion-resistant.

*\* Denotes trade mark*

2073813

5 About 30 minutes after the coating is applied, the release paper is stuck to commercially available "Tesa<sup>\*</sup>film K 7476" adhesive tapes 2.5 cm wide (Beiersdorf AG, Hamburg). The separating value and the residual adhesive force are determined according to FINAT 10 and 11:

10

Measurement time	Separating force (g/inch)	Residual adhesive force (%)
After 20 hours	9.0	103
168 hours	11.7	
500 hours	12.7	
1000 hours	12.5	

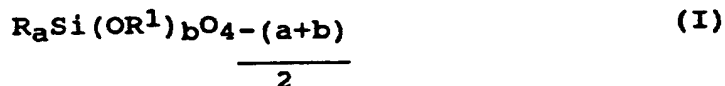
15 The separating values are low and largely stable. In accordance with the high residual adhesive force, no transfer of silicone to the adhesive takes place. The silicone film shows no troublesome migration even at a low curing temperature.

*\*denotes trade mark*

THE EMBODIMENTS OF THE INVENTION IN WHICH AN EXCLUSIVE  
PROPERTY OR PRIVILEGE IS CLAIMED ARE DEFINED AS FOLLOWS:

1. A siloxane copolymer containing alkenyl groups,  
comprising

(a) siloxane units of the formula

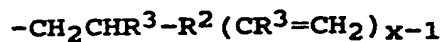


in which R is a hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon  
atoms per radical or a halogenated hydrocarbon radical having from  
1 to 18 carbon atoms per radical,  $R^1$  is an alkyl radical having  
from 1 to 4 carbon atoms per radical, which can be substituted by  
an ether oxygen atom, a is 0, 1, 2 or 3, b is 0, 1, 2 or 3 and the  
sum of a+b is not greater than 3,

(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula

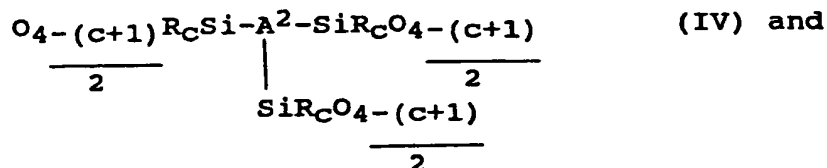
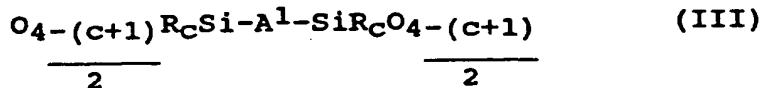


in which R is the same as above, c is 0, 1 or 2 and A is a radical  
of the formula

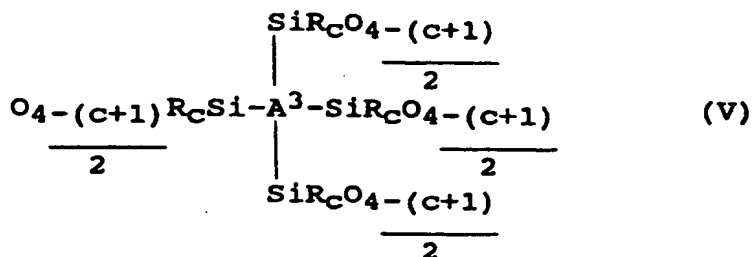


in which  $R^2$  is a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon  
radical having from 1 to 25 carbon atoms per radical,  $R^3$  is a  
hydrogen atom or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms  
per radical and x is 2, 3 or 4, and

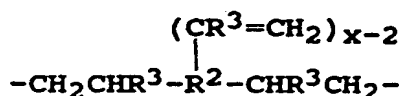
(c) an average of at least one unit per molecule selected from  
the group consisting of units of the formulas



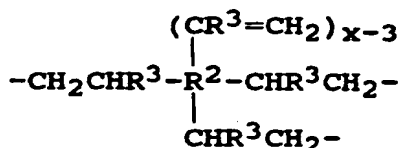
2073813



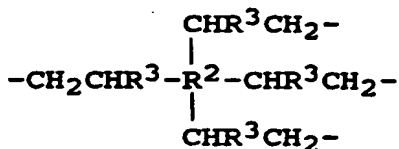
in which R and c are the same as above, A<sup>1</sup> is a radical of the formula



in which R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x are the same as above, A<sup>2</sup> is a radical of the formula



in which R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x are the same as above, with the proviso that R<sup>2</sup> is not a divalent hydrocarbon radical, and A<sup>3</sup> is a radical of the formula



in which R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are the same as above, with the proviso that R<sup>2</sup> is not a divalent or trivalent hydrocarbon radical.

2. The siloxane copolymer of claim 1, wherein the siloxane copolymer contains

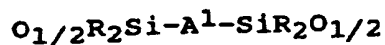
(a) siloxane units of the formula



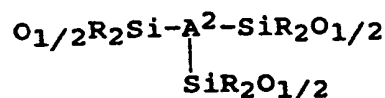
(b) an average of more than one siloxane unit per molecule of the formula



(c) an average of at least one unit per molecule selected from the group consisting of units of the formulas

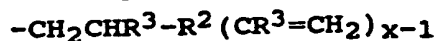


(III') and

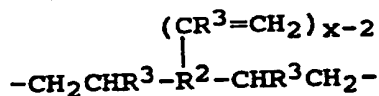


(IV')

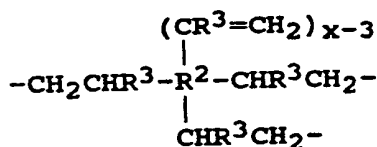
in which R is a hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon atoms per radical or a halogenated hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon atoms per radical, A is a radical of the formula



in which R<sup>2</sup> is a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having from 1 to 25 carbon atoms per radical, R<sup>3</sup> is a hydrogen atom or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms per radical and x is 2, 3 or 4, A<sup>1</sup> is a radical of the formula



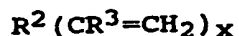
in which R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x are the same as above, A<sup>2</sup> is a radical of the formula



in which R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and x are the same as above, with the proviso that R<sup>2</sup> is not a divalent hydrocarbon radical.

3. The siloxane copolymer of claim 1, wherein the radical R<sup>3</sup> is a hydrogen atom.

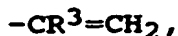
4. A process for preparing the siloxane copolymer of claim 1, which comprises reacting an organic compound (1) containing at least two aliphatic double bonds of the general formula



in which R<sup>2</sup> is a divalent, trivalent or tetravalent hydrocarbon radical having from 1 to 25 carbon atoms per radical, R<sup>3</sup> is a hydrogen atom or an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms per radical and x is 2, 3 or 4, with an organopolysiloxane (2) having average of more than one Si-bonded hydrogen atom per molecule, in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, in which



the ratio of the aliphatic double bond in the organic compound (1) and the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is such that the resultant siloxane copolymers contain an average of more than one alkenyl group per molecule of the formula



in which  $R^3$  is the same as above.

5. The process of claim 4, wherein the organic compound (1) is 1,2,4-trivinylcyclohexane.

6. The process of claim 4, wherein the organic compound (1) is 1,5-hexadiene.

7. The process of claim 4, wherein the organopolysiloxane (2) is an organopolysiloxane of the general formula



in which R is a hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon atoms per radical or a halogenated hydrocarbon radical having from 1 to 18 carbon atoms per radical, d is 0 or 1, o is 0 or an integer of from 1 to 1000 and p is 0 or an integer of from 1 to 6.

8. A process for equilibrating a siloxane copolymer which comprises equilibrating the siloxane copolymer containing alkenyl groups obtained from the process of claim 4 with an organopolysiloxane (4) selected from the group consisting of linear organopolysiloxanes containing terminal triorganosiloxy groups, linear organopolysiloxanes containing terminal hydroxyl groups, cyclic organopolysiloxanes and copolymers of diorganosiloxane and monoorganosiloxane units.

9. A crosslinkable composition comprising (a) the siloxane copolymer containing alkenyl groups of claim 1, (b) an organopolysiloxane containing Si-bonded hydrogen atoms and (c) a catalyst which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond.

10. The crosslinkable composition of claim 9, which also contains (d) an inhibitor.

11. A non-stick coating which is obtained by crosslinking the composition of claim 9.



**SUBSTITUTE**  
***REMPLACEMENT***

**SECTION is not Present**  
***Cette Section est Absente***

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**